ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 25140— 2017

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Автоматический метод определения содержания метана с применением пламенно-ионизационного детектора

(ISO 25140:2010, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АО «НИЦ КД») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии 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 14 сентября 2017 г. № 1121-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 25140:2010 «Выбросы стационарных источников. Автоматический метод определения содержания метана с применением пламенно-ионизационного детектора» (ISO 25140:2010 «Stationary source emissions. Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ТС 146/SC 1.

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

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 1
4 Обозначения и сокращения 5
5 Устройство и принципы работы 5
6 Аппаратура 8
7 Методика измерения 9
8 Процедуры обеспечения и контроля качества 11
9 Протокол испытаний 14
Приложение А (обязательное) Рабочие газы 15
Приложение В (справочное) Определение характеристик производительности ПИД для применения в процедуре обеспечения и контроля качества (ОК/КК) 16
Приложение С (справочное) Меры безопасности 20
Приложение D (справочное) Результаты сравнительных испытаний 21
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам 23
Библиография 23

Введение

Метан (CH_4) — это газ, оказывающий воздействие на климат («парниковый газ») и напрямую вносящий вклад в парниковый эффект. Выделение метана происходит из источников природного и антропогенного происхождения. Значимыми источниками, например, являются скотоводство, выращивание риса, добыча и транспортирование природного газа, а также свалки мусора. Другими значимыми источниками, вносящими вклад в выделение метана, являются, например, заводы по компостированию отходов, процессы с использованием биогаза и природного газа, продукты сгорания биомассы. Настоящий стандарт устанавливает метод измерений для определения выбросов метана стационарными источниками.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Автоматический метод определения содержания метана с применением пламенно-ионизационного детектора

Stationary source emissions.
Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection

Дата введения — 2018—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает основные критерии эффективности, принципы качества и процедуры обеспечения и контроля качества для автоматических методов измерения метана в отходящих газах стационарных источников с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Данный метод применяют для измерения метана в сухих или влажных отходящих газах . Метод позволяет проводить непрерывный мониторинг при наличии стационарных измерительных систем, а также периодические измерения выбросов метана.

Примечание — Настоящий стандарт устанавливает автоматический метод для измерения метана в отходящих газах стационарных источников с использованием пламенно-ионизационного детектора. Он дополняет общие требования международных и национальных стандартов по определению рабочих характеристик, процедуры ОК/КК, протокол испытаний, как приведено, например, в [5], [6] и [7].

Настоящий стандарт не устанавливает независимый метод измерения.

Примечания

1 Независимый метод измерений применяют для калибровки или валидации стационарно установленных измерительных систем в соответствии с ИСО 25139.

2 В [5] «независимый метод измерений» называют «стандартным референтным методом» (СРМ).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ISO 9169 Air quality. Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system (Качество воздуха. Определение эксплуатационных характеристик автоматической системы измерения)

ISO 14956 Air quality. Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty (Качество воздуха. Оценка применимости методики выполнения измерений на основе степени ее соответствия требованиям к неопределенности измерения)

ISO 20988 Air quality. Guidelines to estimating measurement uncertainty (Качество воздуха. Руководящие указания по оценке погрешности измерения)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **автоматическая измерительная система;** АИС (automated measuring system; AMS): Измерительная система, контактирующая с отходящим газом в условиях исследования, выдающая на выходе сигнал, пропорциональный физическим единицам измерения измеряемой величины в автоматическом режиме.

Издание официальное

Примечания

1 Адаптировано по ИСО 9169:2006, 2.1.2.

2 В рамках настоящего стандарта АИС представляет собой систему непрерывного или периодического измерения и регистрации массовой концентрации метана, которую можно установить на трубе отходящих газов.

3.2 **газоанализатор** <выбросы стационарных источников> (analyser <stationary source emissions>): Аналитический блок экстракционной АИС или АИС для измерений на месте.

Примечание — Адаптировано по [2], 3.3.

3.3

измеряемая величина (measurand): Конкретная величина, подлежащая измерению.
[ИСО/МЭК 98-3:2008 [4], приложение В, 2.9]

ПРИМЕР — Измеряемой величиной может быть массовая концентрация метана в воздухе.

3.4

массовая концентрация <выбросы стационарных источников> (mass concentration <stationary source emissions>): Содержание определяемого вещества в отходящем газе, выраженная через отношение массы компонента к объему смеси.
[ИСО 12039:2001 [2], 3.10]

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

3.5 **независимое показание** <выбросы стационарных источников> (independent reading <stationary source emissions>): Показание, не зависящее от предыдущего отдельного показания в результате деления двух отдельных показаний, по крайней мере, на четырехкратное время отклика.

3.6 **отдельное показание** <выбросы стационарных источников> (individual reading <stationary source emissions>): Показание, усредненное за период времени, равный времени срабатывания автоматической системы измерения.

3.7

мешающий компонент, мешающее вещество <качество воздуха> (interferent, interfering substance <air quality>): Вещество, находящееся в исследуемом воздухе и влияющее на отклик системы, но не являющееся измеряемой величиной.
[ИСО 9169:2006, 2.1.12]

3.8

настройка <автоматическая измерительная система> (adjustment <automatic measuring system>): Операции по приведению автоматической измерительной системы в такое рабочее состояние, которое считают пригодным для ее использования.

Примечание — Настройка может быть автоматической, полуавтоматической или ручной.

[ИСО 9169:2006, 2.1.5]

3.9 **калибровка** <выбросы стационарных источников> (calibration <stationary source emissions>): Процедура установления статистической зависимости значений измеряемой величины, полученных автоматической измерительной системой, и соответствующими значениями, полученными независимым методом измерения, проведенного одновременно в той же самой точке измерения.

3.10 **мешающее влияние** <качество воздуха> (interference <air quality>): Отрицательный или положительный эффект на отклик измерительной системы, возникающий из-за компонента пробы, который не является измеряемой величиной.

3.11

нулевой газ <выбросы стационарных источников> (zero gas <stationary source emissions>): Газ или смесь газов, используемая для настройки нулевой точки на градуировочном графике в пределах заданного диапазона массовой концентрации.
[ИСО 12039:2001 [2], 3.4.2]

3.12 **калибровочный газ** (span gas): Газ или газовая смесь, используемая для настройки и проверки конкретной точки на калибровочной кривой.

Примечание — Адаптировано по ИСО 12039:2001 [3], 3.4.1.

3.13 **стандартный газ** <выбросы стационарных источников> (reference gas): Газовая смесь известного и стабильного состава, предназначенная для калибровки АИС, которая может использоваться также для контроля выходного сигнала АИС.

3.14 **нулевая точка** <выбросы стационарных источников> (zero point <stationary source emissions>): Конкретное значение выходной величины (измеренного сигнала) АИС, которое в отсутствие измеряемого компонента представляет нулевое пересечение калибровочных линий.

3.15 **калибровочная точка** (span point): Значение выходной величины (измеренный сигнал) автоматической измерительной системы с целью калибровки, регулирования и т. д., которое представляет собой правильное измеренное значение, определенное с применением стандартного вещества.

Примечание — Концентрацию в этой точке выбирают таким образом, чтобы значение составляло около 80 % верхнего предела диапазона измерений или предельного значения выбросов.

3.16 **рабочая характеристика** <качество воздуха> (performance characteristic <air quality>): Одна из характеристик, предписанная прибору с целью определения его свойств.

Примечание — Рабочие характеристики могут быть представлены значениями, допустимыми пределами или диапазонами.

3.17

время отклика <качество воздуха> (response time <air quality>): Временной интервал между моментом ступенчатого изменения и моментом, когда отклик достигает и сохраняется в пределах указанного диапазона вокруг конечного стабильного значения, определенного путем суммирования времени запаздывания и время нарастания в повышающем режиме и путем суммирования времени запаздывания и времени падения в понижающем режиме.

[ИСО 9169:2006, 2.2.4]

3.18

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

[ИСО 9169:2006, 2.2.3]

3.19

время нарастания <качество воздуха> (rise time <air quality>): Время, в течение которого при скачкообразном изменении массовой концентрации определяемого вещества в точке отбора проб, выходной сигнал нарастает от 10 % до 90 % уровня конечного изменения показания прибора.

Примечание — Для устройств, в которых временные колебания происходят на подходе к конечному выходному сигналу, 90 % конечного изменения считают достигнутыми, когда колебания снизятся до менее 10 % конечного изменения в выходном сигнале.

[ИСО 9169:2006, 2.2.3].

3.20

время падения <качество воздуха> (fall time <air quality>): Время, в течение которого при скачкообразном изменении массовой концентрации определяемого вещества в точке отбора проб, выходной сигнал снижается от 90 % до 10 % уровня конечного изменения показания прибора.

Примечание — Для устройств, в которых временные колебания происходят на подходе к конечному выходному сигналу, 10 % начального выходного сигнала считают достигнутыми, когда колебания около конечного выходного сигнала снизятся до менее 10 % начального выходного сигнала.

[ИСО 9169:2006, 2.2.1]

3.21

линейность <качество воздуха> (linearity <air quality>): Максимальное отклонение полученного значения массовой концентрации от линейного градуировочного графика, оцениваемое на практике как максимальное несоответствие в диапазоне измерений.

[ИСО 9169:2006, 2.2.20]

3.22

несоответствие (lack of fit): Систематическое отклонение в пределах диапазона применения, между принятыми значениями справочного материала, применяемого в измерительной системе, и соответствующим результатом измерения, произведенным измерительной системой.

[ИСО 9169:2006, 2.2.9]

3.23 **время пребывания** <выбросы стационарных источников> (residence time <stationary source emissions>): Период времени, в течение которого отобранный газ будет транспортироваться от входного отверстия зонда к входному отверстию измерительной ячейки.

3.24

период работы в автоматическом режиме (period of unattended operation): Максимальный интервал времени, в течение которого рабочие характеристики остаются в пределах предопределенного диапазона без внешнего обслуживания, например, дозаправки, регулирования.

[ИСО 9169:2006, 2.2.11]

Примечание — Период без проведения операции часто называют интервалом обслуживания.

3.25

неопределенность (измерения) [uncertainty (of measurement), measurement uncertainty]: Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

[ИСО/МЭК 98-3:2008 [4], 2.2.3]

3.26

стандартная неопределенность (standard uncertainty): Неопределенность результата измерения, выраженная в виде стандартного отклонения.

[ИСО/МЭК 98-3:2008 [4], 2.3.1]

3.27

расширенная неопределенность (expanded uncertainty): Величина, определяющая интервал вокруг результата измерения, который, как ожидается, содержит в себе большую часть распределения значений, что с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

Примечания

1 Долю распределения, охватываемую интервалом, можно рассматривать как вероятность охвата или уровень доверия для данного интервала.

2 Чтобы сопоставить интервал, рассчитанный через расширенную неопределенность, с некоторым значением уровня доверия, необходимо сделать в явном или неявном виде предположение о форме распределения, характеризуемого результатом измерения и его суммарной стандартной неопределенностью. Уровень доверия, поставленный в соответствие этому интервалу, может быть известен только в той мере, в которой оправдано сделанное предположение о форме распределения.

3 В параграфе 5 Рекомендаций INC-1 (1980) расширенная неопределенность названа суммарной неопределенностью.

[ИСО/МЭК 98-3:2008[4], 2.3.5 и пункт 0.7 перевода Рекомендаций INC-1 (1980)]

4 Обозначения и сокращения

АИС — автоматическая измерительная система;
e_i — отклонение несоответствия *i;*
ПИД — пламенно-ионизационный детектор;
i — серийный номер элемента;
M_{CH_4} — молярная масса метана (16 г/моль);
M_{H_2O} — молярная масса воды (18 г/моль);
$m_{H_2O,v}$ — масса водяного пара;
n — число измерений;
n_{neg} — число мешающих веществ с отрицательным эффектом на измеренный сигнал;
n_{pos} — число мешающих веществ с положительным эффектом на измеренный сигнал;
ОК/КК — обеспечение и контроль качества;
s_r — стандартное отклонение повторяемости;
S_{pos} — суммарное количество положительных мешающих эффектов;
S_{neg} — суммарное количество отрицательных мешающих эффектов;
V_0 — объем отобранного сухого газа;
V_m — молярный объем при нормальных условиях (22,4 дм^3/моль);
$\bar{x}$ — среднее значение для результатов измерений x_i;
x_i — *i*-е измеренное значение;
$\bar{x}_i$ — среднее измеренного значения при значении *i*;
$\hat{x}_i$ — значение, оцененное путем построения усредняющей кривой при значении *i*;
$x_{i,neg}$ — *i*-е отрицательное отклонение в единицах измеряемой величины (например, массовой концентрации), вызванное мешающими веществами, имеющими отрицательное влияние на измеряемый сигнал;
$x_{i,pos}$ — *i*-е положительное отклонение в единицах измеряемой величины (например, массовой концентрации), вызванное мешающими веществами, имеющими положительное влияние на измеряемый сигнал;
$\gamma_{CH_4,s}$ — массовая концентрация метана при стандартных условиях по температуре и давлению;
$\gamma_{CH_4,(H_2O)_0}$ — массовая концентрация метана при стандартных условиях по содержанию водяного пара (сухой газ);
γ_{CH_4,O_2} — массовая концентрация метана при стандартных условиях по содержанию кислорода;
γ_i — уровень массовой концентрации испытательного газа при значении *i*;
$\rho_{H_2O,v}$ — плотность водяного пара;
$\varphi_{CH_4,o}$ — объемная доля метана в рабочих условиях;
$\varphi_{H_2O,m}$ — измеренная объемная доля водяного пара в отходящем газе;
$\varphi_{O_2,m}$ — измеренная объемная доля кислорода в отходящем газе;
$\varphi_{O_2,ref}$ — стандартное содержание кислорода, выраженное в единицах объемной доли.

5 Устройство и принципы работы

5.1 Методика измерения

5.1.1 Анализатор. Система анализа состоит из двух элементов: пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и связанной с ним системы отбора проб.

Измерения с помощью ПИД основаны на ионизации атомов углерода органических соединений в пламени водорода. Ионизационный ток, измеренный ПИД, зависит от количества углерод-водородных связей в органических соединениях, разрушенных во время горения в пламени газа, характера соединения (прямая или разветвленная цепь) и присутствия других связанных элементов.

Основным преимуществом применения ПИД является тот факт, что он чувствителен к большинству органических соединений и менее чувствителен к неорганическим компонентам отходящих газов, таких как CO, CO_2, NO и H_2O.

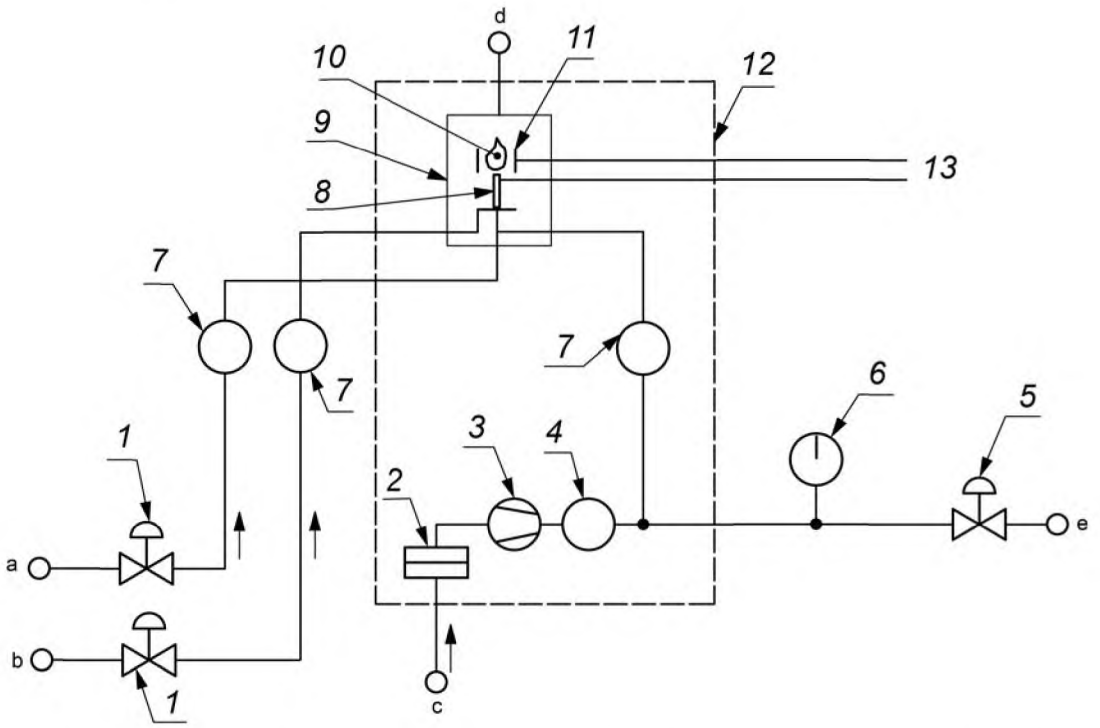
Для определения исключительно метана ПИД снабжен каталитическим преобразователем, который окисляет все органические соединения в пробе газа, кроме метана. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы избегать отравления или загрязнения преобразователя сера-, азот- и хлорсодержащими соединениями. Во избежание эффекта памяти (смещения сигнала, вызванного загрязнением системы труб внутри прибора) и задержки реакции системы, каталитический преобразователь должен быть расположен близко к ПИД и системе нагревания.

Примечания

1 Каталитический преобразователь, как правило, состоит из нагреваемой стальной трубки из нержавеющей стали, заполненной каталитическим материалом.

2 Различные производители выпускают определенные «ПИД для метана» со встроенным преобразователем.

На рисунке 1 представлена принципиальная схема работы ПИД.



1 — регулятор давления; *2* — фильтр для улавливания твердых частиц; *3* — насос для отбора проб газа; *4* — преобразователь; *5* — обратный регулятор давления; *6* — датчик давления; *7* — расходомер; *8* — сопло; *9* — камера сгорания; *10* — пламя; *11* — электрод; *12* — система нагревания; *13* — источник постоянного напряжения.
a — топливный газ; b — поступающий воздух; c — проба газа; d — выход газа; e — байпас.

Рисунок 1 — Принципиальная схема работы ПИД

5.1.2 Система отбора проб. Отбор проб является процессом извлечения из большого количества отходящих газов небольшой части, которая действительно отражает состав основного потока газа от большого количества отходящих газов.

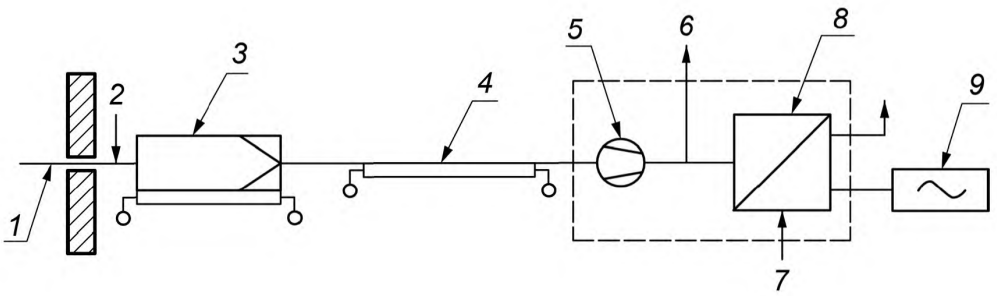
Часть потока отходящих газов напрямую поступает в анализатор ПИД, содержащий каталитический преобразователь, пробоотборник, фильтр для частиц и подогреваемую пробоотборную линию. Пример установки измерительной системы приведен на рисунке 2. Устройство для отбора проб, включая фильтр, необходимый для удаления мелких частиц, которые могут засорить горелку, нагревают, чтобы избежать конденсации пробы.

Устройство для отбора проб должно:

a) быть изготовлено из материала, химически и физически инертного по отношению к компонентам отходящего газа в рамках анализа;

Примечание — Рекомендуемыми материалами являются нержавеющая сталь, перфторалкоксисополимер, политетрафторэтилен и полипропиленфторид.

b) быть сконструировано таким образом, чтобы время пребывания пробы составляло менее 60 сек (с длинной линией отбора проб или высоким сопротивлением потока рекомендуется использовать внешний насос с байпасом);



1 — зонд для отбора проб подогреваемый (при необходимости); *2* — вентиль для ввода контрольного и нулевого газа; *3* — фильтр для улавливания твердых частиц подогреваемый; *4* — линия отбора проб подогреваемая (при необходимости); *5* — насос для отбора проб газа; *6* — байпасный клапан; *7* — входное отверстие для испытательного газа для функциональных испытаний; *8* — ПИД, включая каталитический преобразователь; *9* — система оценки данных

Рисунок 2 — Схема измерительной установки системы

c) иметь подогрев всей системы; там, где проводятся измерения горячих газов, температура в самой холодной точке должна превышать температуру отходящих газов минимум на 20 °С, чтобы избежать конденсации паров воды и других компонентов отходящих газов, при этом температура не должна превышать 200 °С;

d) иметь подогреваемое фильтрующее устройство, расположенное до входа в линию отбора проб, для улавливания всех частиц которые могут снизить эффективность работы оборудования;

e) иметь входное отверстие для введения нулевого и калибровочного газа в непосредственной близости от головки пробоотборного зонда, перед фильтром.

5.1.3 Отображение данных и запись. Анализатор ПИД имеет выходной сигнал на нулевой линии и может показывать отрицательные значения.

Автоматические измерительные системы (АИС) для периодического мониторинга должны иметь устройство для усреднения непрерывного выходного сигнала ПИД за определенный период времени (например, 30 мин). Усредненный выходной сигнал затем должен быть преобразован при использовании грудуировочной функции в значения в единицах измеряемой величины (массовой концентрации). При необходимости должно быть предусмотрено устройство для преобразования измеренных значений к стандартным условиям водяного пара и содержания кислорода. АИС должна обеспечивать отображение и запись измеренных значений массовой концентрации метана.

В стационарных АИС непрерывного мониторинга для вычисления измеряемых величин в рабочих условиях, приведения к стандартным условиям, а также для отображения и фиксации измеренных концентраций метана может быть использована электронная система оценки данных.

Примечание — Отображение данных может осуществляться отдельным устройством.

5.2 Выполнение критериев эффективности

5.2.1 Общие понятия

Анализатор ПИД должен соответствовать критериям эффективности, приведенным в таблице 1. Определение критериев эффективности приведено в 5.2.2 и 5.2.4.

5.2.2 Испытание основных характеристик

Производители АИС обязаны наглядно показать, что при испытании основных характеристик выполняются соответствующие критерии, приведенные в таблице 1. Процедуры испытаний основных характеристик должны соответствовать международным или национальным стандартам.

5.2.3 Обеспечение качества и контроль качества (ОК/КК) в лаборатории

Пользователь АИС обязан наглядно показать, что при регулярных лабораторных испытаниях в рамках текущей программы контроля качества для определенной АИС выполняются соответствующие критерии и показатели, приведенные в таблице 1.

5.2.4 Обеспечение качества во время работы в условиях применения

Пользователь АИС в ходе эксплуатации должен проверять, выполняются ли соответствующие критерии эффективности, приведенные в таблице 1.

6 Аппаратура

6.1 Система отбора проб

В таблице 1 приведено определение критериев эффективности анализатора и измерительной системы, которые должны быть оценены по трем уровням: во время испытания основных характеристик, с помощью мер по ОК/КК в лаборатории и в ходе работы в условиях применения.

Таблица 1 — Соответствующие критерии эффективности анализатора и измерительной системы, которые должны быть оценены в ходе испытания основных характеристик при помощи текущей процедуры ОК/КК в лаборатории и условиях применения

Основные характеристики	Критерии эффективности	Испытание характеристик	ОК/КК в лаборатории	Область применения
Время отклика	≤ 60 сек	x	x	x[f]
Стандартное отклонение повторяемости в нулевой точке	≤ 1,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	x	—
Стандартное отклонение повторяемости в точке диапазона	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	x	—
Несоответствие	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	x	—
Влияние атмосферного давления[b] для изменения давления от ± 2 кПа	≤ 1,0% от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	—
Влияние расхода пробы	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	—
Влияние давления газа-пробы в калибровочной точке при изменении давления на 3 кПа	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	—
Влияние температуры окружающей среды при ее изменении на 10 °С	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона	x	—	—
Влияние напряжения при уменьшении на 15 % и повышении на 10 % номинального напряжения	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	—
Влияние неорганических мешающих газов[c]	≤ 4,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	—
Воздействие кислорода	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	x	—
Эффективность преобразователя, испытание с этаном	≥ 98,0 %	x	x	—
Потери метана[d]	≤ 15,0 %	x	x	—
Дрейф нуля[e] в течение 24 ч	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	x
Дрейф диапазона[e] в течение 24 ч	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	x	—	x
Период автоматической работы стационарных АИС	≥ 8 дней	x	—	x
Потери и утечки в системе отбора проб и кондиционирования	≤ 2,0 % от верхнего предела наименьшего используемого диапазона[a]	—	—	x

Окончание таблицы 1

[a] Верхний предел наименьшего используемого диапазона измерения должен быть выбран в зависимости от применения так, чтобы измеренные значения лежали в пределах от 20 % до 80 % диапазона значений анализатора.
[b] Давление исследуемой пробы определяется рекомендациями производителя.
[c] См. таблицу В.1.
[d] Потери метана в зависимости от температуры компенсируются в процессе калибровки.
[e] Частота проверки нуля и точки диапазона указана в таблице 2.
[f] Если длина линии отбора проб превышает длину, применяемую при испытании общих характеристик.

6.2 Определение характеристик и неопределенности измерений

6.2.1 Испытание характеристик

Рабочие характеристики АИС определяют в ходе испытаний основных характеристик в соответствии с применяемыми международными или национальными стандартами. Значения определяемых характеристик должны соответствовать критериям эффективности, указанным в таблице 1.

Примечание — Испытание основных характеристик для автоматических систем измерения выбросов приведены, например, в ИСО 9169 и [7].

Условия окружающей среды, при которых проводят испытания характеристик, должны быть определены и задокументированы.

Общая неопределенность измеренных значений АИС должна быть рассчитана в соответствии с ИСО 14956 на основе показателей, определяемых во время испытания основных характеристик и должна отвечать неопределенности, приведенной для цели измерений.

6.2.2 Текущий контроль качества

Пользователь обязан проверять заданные рабочие характеристики в процессе работы измерительной системы с периодичностью, указанной в таблице 2. Методики определения этих характеристик приведены в приложении В. Методики с применением устройств для разовых измерений отличаются от тех, что установлены для АИС для непрерывного контроля на предприятиях.

7 Методика измерения

7.1 Общие понятия

АИС должны эксплуатироваться в соответствии с инструкциями производителя.

Должны строго соблюдаться процедуры ОК/КК в соответствии с разделом 8.

Во время измерения температура окружающей среды должна быть в диапазоне температур, применяемых во время испытания основных характеристик.

7.2 Выбор измерительной системы

Необходимо проверить, подходит ли выбранный анализатор для задачи измерения.

Для выбора соответствующего анализатора, пробоотборной линии отбора проб и системы кондиционирования должны быть известны следующие характеристики в условиях применения:

a) диапазон температур окружающей среды;
b) температура отходящих газов;
c) содержание водяного пара в отходящем газе;
d) запыленность отходящих газов;
e) ожидаемый диапазон содержания метана;
f) ожидаемое содержание мешающих веществ, в том числе указанных в таблице В.1.

Чтобы избежать удлинения времени отклика и проявления эффекта памяти, линия отбора проб должна быть как можно короче. При необходимости должен быть использован насос с байпасом. Также необходимо использовать соответствующий фильтр с подогревом.

Перед проведением измерений в условиях применения, пользователь должен убедиться в том, что необходимые процедуры ОК/КК выполнены.

7.3 Место отбора проб

Необходимо обеспечить, чтобы содержание газа было представительным для типовых условий эксплуатации внутри газохода с отходящими газами. Плоскость измерения, измерительная секция и точки отбора проб должны быть выбраны в соответствии с применяемыми международными или национальными стандартами.

Выбор места измерения, измерительной секции и точки отбора проб приведен, например, в [6]. Кроме того, место отбора проб должно быть выбрано с учетом безопасности персонала.

7.4 Сбор данных

Калибровку измеренных значений ПИД в условиях эксплуатации с отработанными газами фиксируют внутренней или внешней системой регистрации данных и усредняют в соответствии с поставленной задачей измерения.

Также параллельно измеряют и усредняют объемное содержание паров воды и кислорода (при необходимости), для представления результата содержания метана в условиях сухого отходящего газа и, при необходимости, в стандартных условиях по кислороду.

7.5 Вычисление результатов

Результаты измерений следует выражать в единицах массовой концентрации, приводя их к стандартным условиям (сухой газ) и, при необходимости, указывая содержание кислорода.

Если концентрацию метана выражают в объемных долях, то для расчета массовой концентрации при стандартных условиях температуры и давления $\gamma_{CH_4,s}$ (273 К, 1 013 гПа) используют формулу

$$\gamma_{CH_4,s} = \varphi_{CH_4,o} \frac{M_{CH_4}}{V_m}, \quad (1)$$

где $\varphi_{CH_4,o}$ — объемная доля метана при условиях проведения измерения, %;

M_{CH_4} — молярная масса метана (16 г/моль);

V_m — молярный объем газа при нормальных условиях (22,4 дм^3/моль).

Если полученное значение массовой концентрации метана необходимо скорректировать с учетом поправки для приведения к нормальным условиям по содержанию водяного пара (к сухому газу), то ее вычисляют по формуле

$$\gamma_{CH_4,(H_2O)_0} = \gamma_{CH_4,s} \cdot \left(\frac{100\,\%}{100\,\% - \varphi_{H_2O,m}} \right), \quad (2)$$

где $\gamma_{CH_4,s}$ — массовая концентрация метана при стандартных условиях;

$\varphi_{H_2O,m}$ — содержание водяного пара в отходящем газе (влажность отходящего газа) в единицах объемной доли (процентах).

Если содержание водяного пара определено в единицах массовой концентрации, то его объемную долю φ_{H_2O} вычисляют по формуле

$$\varphi_{H_2O} = \frac{m_{H_2O,v}/\rho_{H_2O,v}}{(m_{H_2O,v}/\rho_{H_2O,v}) + V_0}, \quad (3)$$

где $m_{H_2O,v}$ — масса паров воды, г;

V_0 — объем отобранного сухого газа;

$\rho_{H_2O,v}$ — плотность водяного пара (0,8 кг/м^3), вычисляемая по формуле

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

где M_{H_2O} — молярная масса воды (18 г/моль).

При необходимости полученная при стандартных условиях массовая концентрация метана $\gamma_{CH_4,s}$ может быть вычислена с учетом ее отнесения к установленному содержанию кислорода по формуле

$$\gamma_{CH_4,O_2} = \gamma_{CH_4,s} \cdot \left(\frac{21\,\% - \varphi_{O_2,ref}}{21\,\% - \varphi_{O_2,m}} \right), \quad (4)$$

где γ_{CH_4,O_2} — массовая концентрация метана при стандартных условиях по кислороду;

$\varphi_{O_2,ref}$ — стандартное содержание кислорода в отходящем газе, выраженное в единицах объемной доли, %;

$\varphi_{O_2,m}$ — измеренное содержание кислорода в отходящем газе, выраженное в единицах объемной доли, %.

8 Процедуры обеспечения и контроля качества

8.1 Общие положения

Обеспечение и контроль качества (ОК/КК) важны для того, чтобы гарантировать, что неопределенность результатов измерений содержания метана находится в пределах, установленных конкретной измерительной задачей.

Следует выделить следующие применения автоматизированных измерительных систем:

a) АИС для единичных измерений (8.3);

b) стационарно установленные АИС для непрерывного контроля (8.4).

8.2 Частота проверок

В таблице 2 приведена минимальная частота проверок. Пользователь настоящего стандарта должен внедрить соответствующие стандартные процедуры по определению метрологических характеристик или процедуры, описанные в приложении В.

Таблица 2 — Минимальная требуемая частота проверок по обеспечению и контролю качества во время работы

Проверка	Минимальная частота	
	АИС для периодических измерений	Стационарные АИС
Время отклика	Один раз в год	Один раз в год
Стандартное отклонение повторяемости в нулевой точке	Один раз в год	Один раз в год
Стандартное отклонение повторяемости в точке диапазона	Один раз в год	Один раз в год
Калибровка	—	Через регулярные промежутки времени, установленные, например, в законодательстве или применимых стандартах для сравнения с независимым методом измерения
Проверка преобразователя	Один раз для каждой серии измерений	Один раз в год
Проверка пробоотборной системы и герметичности	Один раз для каждой серии измерений	Один раз в год
Очистка или замена фильтров для твердых частиц[a] на входном отверстии для пробы и контрольном входном отверстии	Один раз для каждой серии измерений, при необходимости	Один раз в период автоматической работы
Дрейф нуля	Один раз для каждой серии измерений, при необходимости	Один раз в период автоматической работы
Дрейф калибровочной кривой	Каждые 3 часа и в конце измерительного периода	Один раз в период автоматической работы
Регулярное техническое обслуживание анализатора	По требованию производителя	Один раз в период автоматической работы

[a] Фильтр для твердых частиц должен периодически заменяться в зависимости от содержания пыли на месте отбора проб. В течение такой замены гнездо фильтра должно быть очищено.

Пользователь настоящего стандарта должен внедрить процедуру, гарантирующую, что используемые нулевые или испытательные газы соответствуют установленным в приложении А требованиям к неопределенности, например, путем сравнения со стандартным газом более высокого качества.

8.3 АИС для периодических измерений

8.3.1 Общие положения

АИС для периодических измерений должна быть настроена и проверена в соответствии с 8.3.2 с периодичностью, установленной в таблице 2.

Результаты процедур ОК/КК должны быть задокументированы.

8.3.2 Настройка и функциональные испытания

8.3.2.1 Настройка приборов

Настройка приборов с нулевым и калибровочным газом должна быть проведена, по крайней мере, в начале каждой серии измерений. Должны быть выполнены процедуры по безопасности, приведенные в приложении С.

Нулевой и калибровочный газы должны быть введены в одинаковых условиях потока и давления с использованием порта прибора для отбора проб или в соответствии с инструкциями производителя для случаев, когда для них используют отдельные порты. Процедуру настройки проводят следующим образом:

a) вводят нулевой газ в анализатор ПИД и устанавливают нуль;

b) вводят калибровочный газ и настраивают прибор соответствующим образом;

c) еще раз вводят нулевой газ в анализатор ПИД и проверяют, что значение возвращается в нуль.

Шаги a)—c) должны быть повторены, если значение не возвращается в нуль.

8.3.2.2 Время отклика

Время отклика АИС следует проверять в соответствии с В.2 как минимум один раз в год. Такую проверку следует проводить в условиях применения, если длина линии отбора проб превышает длину линии, применяемой при испытании общих характеристик.

8.3.2.3 Среднее квадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке

Среднее квадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке следует проверять в соответствии с В.3 как минимум один раз в год.

8.3.2.4 Среднее квадратическое отклонение повторяемости в калибровочной точке

Среднее квадратическое отклонение повторяемости в калибровочной точке следует проверять в соответствии с В.4 как минимум один раз в год.

8.3.2.5 Проверка линейности

Линейность отклика АИС следует проверять в соответствии с В.5 как минимум один раз в год.

8.3.2.6 Проверка мешающего влияния

Наличие мешающих влияний следует проверять в соответствии с В.6 как минимум один раз в год.

8.3.2.7 Проверка эффективности преобразователя

Эффективность конвертера следует проверять в соответствии с В.7 как минимум один раз для каждой серии измерений.

8.3.2.8 Проверка пробоотборной системы и герметичности

Пробоотборную систему АИС следует проверять в соответствии с В.8 как минимум один раз для каждой серии измерений.

8.3.2.9 Очистка или замена фильтров для твердых частиц

Фильтры для твердых частиц следует проверять как минимум один раз для каждой серии измерений и заменять при необходимости. В течение каждой замены гнездо фильтра должно быть очищено.

8.3.2.10 Дрейф нуля и калибровочной кривой

Дрейф нуля и калибровочной кривой следует проверять в соответствии с В.9 как минимум каждые 3 часа и по окончании периода измерений.

8.3.2.11 Регулярное техническое обслуживание анализатора

Регулярное техническое обслуживание анализатора проводится согласно требованиям производителя.

8.3.2.12 Неопределенность измерения

Неопределенность измеренных значений, полученных АИС для периодического контроля, должны быть определены в соответствии с положениями, установленными в ИСО 20988. Неопределенность измерения должна быть представительной для предполагаемого применения АИС. Следует учесть все соответствующие источники неопределенности.

Примечание — Неопределенность измеренных значений, полученных с применением АИС для периодического контроля, может быть определена с помощью прямого или косвенного подхода, приведенных в ИСО 20988. Прямой подход может быть основан на сравнении измерений с независимым методом в условиях планируемого применения АИС. В ИСО 20988 приведены методики для оценки такого сравнения измерений. Подробное описание косвенного подхода приведено в ИСО 14956.

Неопределенность измеренных значений не должна превышать неопределенность, установленную в цели измерения.

8.4 Стационарно установленные АИС

8.4.1 Общие положения

Стационарно установленные АИС для непрерывного контроля должны отвечать критериям эффективности, указанным в таблице 1.

Должны быть соблюдены основные процедуры ОК/КК для стационарной АИС, установленные в подходящих стандартах.

Примечание — Основные процедуры ОК/КК для стационарных АИС приведены, например, в [5].

Результаты процедур ОК/КК должны быть задокументированы.

8.4.2 Настройка и функциональные испытания

8.4.2.1 Настройка приборов

Для стационарно установленной АИС следует проводить настройку в соответствии с 8.3.2.1 как минимум один раз в период автоматической работы.

8.4.2.2 Время отклика

Время отклика АИС следует проверять в соответствии с В.2 как минимум один раз в год.

8.4.2.3 Среднее квадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке

Среднее квадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке следует проверять в соответствии с В.3 как минимум один раз в год.

8.4.2.4 Среднее квадратическое отклонение повторяемости в калибровочной точке

Среднее квадратическое отклонение повторяемости в лаборатории в калибровочной точке следует проверять в соответствии с В.4 как минимум один раз в год.

8.4.2.5 Проверка линейности

Линейность отклика АИС следует проверять в соответствии с В.5 как минимум один раз в год.

8.4.2.6 Проверка мешающего влияния

Наличие мешающих влияний следует проверять в соответствии с В.6 как минимум раз в год.

8.4.2.7 Проверка эффективности преобразователя

Эффективность конвертера следует проверять в соответствии с В.7 как минимум один раз в год.

8.4.2.8 Проверка пробоотборной системы и герметичности

Пробоотборную систему АИС следует проверять в соответствии с В.8 как минимум один раз в год.

8.4.2.9 Очистка или замена фильтров для твердых частиц

Фильтр для твердых частиц должен быть заменен как минимум один раз в течение периода автоматической работы. В течение каждой замены гнездо фильтра должно быть очищено.

8.4.2.10 Дрейф нуля и калибровочной кривой

Дрейф нуля и калибровочной кривой следует проверять в соответствии с В.9 как минимум один раз в период автоматической работы. Такая ручная проверка также необходима для АИС с внутренним автоматическим нулем и проверкой кривой калибровки.

8.4.2.11 Регулярное техническое обслуживание анализатора

Регулярное техническое обслуживание анализатора следует проводить как минимум один раз в период автоматической работы в соответствии с инструкциями производителя и документацией.

8.4.3 Калибровка, валидация и неопределенность измерений

Стационарно установленная АИС для продолжительного контроля должна быть откалибрована и проверена путем сравнения с независимым методом измерений. Поверка должна включать определение неопределенности значений измеренных величин, полученных с помощью откалиброванной АИС.

Примечание — В качестве независимого метода измерений может применяться ручной метод определения содержания метана с помощью газовой хроматографии, приведенный в [3].

АИС должна подвергаться настройке и функциональным испытаниям в соответствии с 8.4.2 перед каждой калибровкой и валидацией.

Калибровку и валидацию АИС следует проводить через регулярные промежутки времени и после ремонта анализатора в соответствии с подходящими национальными и международными стандартами.

Неопределенность измеренных значений, полученных стационарной АИС для продолжительного контроля, должна быть определена путем сравнения результата измерения с результатом, полеченным независимым методом измерения как части калибровки или валидации АИС. Это гарантирует, что неопределенность измерения является представительной для применения на конкретном предприятии.

Примечание — Определение неопределенности измеренных значений, полученных стационарной АИС для продолжительного контроля, на основе сравнения с независимым методом измерений приведено, например, в ИСО 20988 и [5].

Неопределенность измеренных значений должна соответствовать критерию неопределенности, установленному целями измерений.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен быть составлен в соответствии с межгосударственными и национальными нормами. Если не определено иначе, он должен включать, по крайней мере, следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;
b) описание цели измерения;
c) принцип отбора проб газа;
d) информацию об анализаторе, также описание линии отбора проб и системы кондиционирования;
e) идентификацию используемого анализатора и рабочие характеристики анализатора, установленные в таблице 1;
f) рабочий диапазон;
g) детали, касающиеся качества и содержания использованных калибровочных газов;
h) описание предприятия и процесса;
i) идентификацию плоскости отбора проб;
j) меры, принятые для получения представительных проб;
k) описание местоположения точки (точек) отбора проб на плоскости отбора проб;
l) описание рабочих условий процесса предприятия;
m) изменения в эксплуатации установки во время отбора проб;
n) дату, время и продолжительность отбора проб;
o) время усреднения на соответствующих периодах;
p) измеренные значения;
q) неопределенность измерения;
r) результаты любых проверок;
s) любые отклонения от настоящего стандарта.

Примечание — Требования оформления протокола испытаний установлены, например, для результатов испытаний основных характеристик в [7], для результатов периодического мониторинга в [6], а также в [5] для результатов продолжительного контроля.

Приложение А
(обязательное)

Рабочие газы

А.1 Общие положения

При применении настоящего стандарта необходимо использовать несколько рабочих газов.

А.2 Воздух для горения

Воздух для горения должен представлять собой синтетический (без углеводородов) или очищенный воздух. Объемная доля углеводородов не должна превышать 2,0 % верхнего предела диапазона измерений, используемого в ходе всей работы.

А.3 Топливный газ

Обычно в качестве топливного газа применяют водород. По требованию изготовителя ПИД топливным газом может служить водород-гелиевая или азото-водородная смесь.

Чистота топливного газа должна составлять не менее 99,999 %.

Для безопасности линия подачи топливного газа должна быть изготовлена из металла.

А.4 Нулевой газ

Нулевой газ должен состоять из искусственного воздуха без углеводородов. Объемная доля углеводородов не должна превышать 1,0 % верхнего предела используемого диапазона измерений.

Примечание — В качестве нулевого газа можно использовать воздух для горения при его соответствующей чистоте.

А.5 Калибровочный газ

Калибровочный газ должен представлять собой пропан в искусственном воздухе. Он должен иметь известную концентрацию пропана с максимальной допустимой расширенной неопределенностью 2,0 % от ее номинального значения, прослеживаемого к национальным стандартам.

Концентрация измеряемого компонента в калибровочном газе должна составлять 70 % от выбранного измерительного диапазона.

А.6 Газ сравнения

Газ сравнения должен представлять собой метан в синтетическом воздухе. Он должен иметь известную концентрацию с максимальной допустимой расширенной неопределенностью 1,0 % от его номинального значения, прослеживаемого к национальным стандартам.

Концентрация газа сравнения должна составлять 70 % от выбранного измерительного диапазона.

А.7 Испытательный газ для проверки эффективности конвертера

Испытательный газ для проверки эффективности конвертера должен представлять собой этан в искусственном воздухе. Концентрация должно быть в диапазоне ожидаемого содержания метана.

Приложение В
(справочное)

Определение характеристик производительности ПИД для применения в процедуре обеспечения и контроля качества (ОК/КК)

В.1 Общие положения

Перед определением основных характеристик производительности ПИД устройство должно быть установлено согласно процедуре, приведенной в 8.3.2.

В.2 Время отклика

Время отклика определяют в режиме ступенчатого изменения характера измеряемого газа при последовательной подаче нулевого и калибровочного газа, с концентрацией соответствующей приблизительно 70 % верхнего предела наименьшего используемого диапазона измерений. Нулевой и испытательный газ должны быть введены в ПИД через входное отверстие для проб.

Время отклика представляет собой временной интервал между моментом подачи соответствующего газа и моментом, когда отклик прибора достигает и сохраняется в пределах 10 % уровня конечного стабильного значения. Этот временной интервал определяют путем суммирования времени запаздывания и времени нарастания стабильных показателей в повышающем режиме и путем суммирования времени запаздывания и времени падения до исходного уровня в понижающем режиме.

Для ступенчатого изменения, произведенного испытательной установкой, время нарастания сигнала (т.е. время нарастания уровня сигнала от 10 % до 90 % от конечного значения) должно быть менее 10 % от среднего времени проведения испытания. Если время нарастания и время спада различаются, то для вычисления времени отклика берут наибольшее из них.

Для устройств, в которых временные колебания происходят близко к конечному выходному сигналу, этот сигнал считают достигнутым, когда колебания снизятся, и будут находиться в пределах 10 % ступенчатого сигнала на входе.

Время отклика следует определять в соответствии с ИСО 9169:2006, путем применения калибровочного газа с концентрацией приблизительно на уровне 70 % верхнего предела наименьшего используемого диапазона измерений ПИД во входном отверстии для пробы газа.

В.3 Среднеквадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке

Среднеквадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке следует определять путем применения сертифицированного стандартного образца нулевого газа. Сначала настраивают нулевую точку ПИД. Затем через входное отверстие для нулевого и калибровочного газов (см. рис. 2) подают нулевой газ.

Если среднеквадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке определяют в ходе испытания на несоответствие, то необходимо применять сертифицированный стандартный образец с нулевой концентрацией, используемый для проведения данного испытания.

Измеренные значения АИС в нулевой точке должны быть определены после введения сертифицированного стандартного образца, через время, эквивалентное одному независимому снятию показаний, с последующей записью 20-ти отдельных показаний.

Полученные измеренные значения должны быть использованы для определения среднеквадратического отклонения повторяемости в нулевой точке по формуле

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \qquad (B.1)$$

где s_r — среднеквадратическое отклонение в условиях повторяемости;

x_i — i-тое измеренное значение;

$\bar{x}$ — среднее измеренных значений x_i;

n — номер измерения, $n = 20$.

Среднеквадратическое отклонение повторяемости в нулевой точке должно соответствовать критериям эффективности, установленным в таблице 1.

В.4 Среднеквадратическое отклонение повторяемости в калибровочной точке

Среднеквадратическое отклонение повторяемости в точке калибровочной кривой следует определять путем применения сертифицированных стандартных образцов калибровочного газа.

Если среднеквадратическое отклонение повторяемости в точке калибровочной кривой определяют в ходе испытания на несоответствие, то для проведения данного испытания следует применять высококачественный сертифицированный стандартный образец.

Измеренные значения АИС в точке калибровочной кривой должны быть определены после введения сертифицированного стандартного образца, выждав время, эквивалентное одному независимому снятию показаний, с последующей записью 20-ти отдельных показаний. Полученный измеренный сигнал следует использовать для определения среднеквадратического отклонения повторяемости в точке калибровочной кривой по формуле В.1.

Среднеквадратическое отклонение повторяемости в точке калибровочной кривой должно соответствовать критериям эффективности, установленным в таблице 1.

В.5 Несоответствие

Проверку несоответствия (линейности) проводят в лаборатории путем измерений нулевого газа и, как минимум, четырех испытательных газов с концентрациями измеряемого компонента, равномерно распределенными по выбранному диапазону измерений. Различные концентрации измеряемого компонента в газах могут быть достигнуты с использованием системы разбавления. Максимальная расширенная неопределенность содержания определяемого компонента в градуировочной смеси не должна составлять более 33 % от значения критерия несоответствия.

Испытательные газы должны быть применены в порядке, который исключает эффект гистерезиса.

Для каждого испытательного газа с соответствующим значением концентрации γ_i проводят как минимум три последовательных измерения, показания которых считываются по истечении как минимум одного времени [7]. В рамках методики уравнение регрессии отражает зависимость показаний ПИД (значения x) от концентрации измеряемого компонента в испытательном газе (значения y). На следующем этапе рассчитывают среднее значение $\bar{x}_i$ показаний ПИД для каждого значения концентрации. Затем рассчитывают отклонение (разность) соответствующих значений среднего от расчетных значений $\hat{x}_i$, полученных с использованием уравнения регрессии, по формуле

$$e_i = \hat{x}_i - \bar{x}_i. \qquad (B.2)$$

Отклонение e_i для каждого содержания испытательного газа должно соответствовать критериям эффективности, установленным в таблице 1.

Если критерии эффективности не достигнуты, то характеристики прибора должны быть соответствующим образом скорректированы.

В.6 Мешающее влияние

В.6.1 Общие понятия

Конкретные характеристики обнаружения в зависимости от органических соединений зависят от объема и характеристик потока в измерительной камере. Если эти характеристики различаются, то общая чувствительность по отдельным компонентам (коэффициенты чувствительности детектора) также различается.

Кислород (O_2) и углекислый газ (CO_2) считают наиболее значимыми мешающими соединениями. В большинстве анализаторов такая перекрестная чувствительность минимизируется внутри устройства, так что ее влияние и завышение результатов оценки содержания метана для типичного процесса сжигания отходящих газов составляют менее 1,5 %.

Примечание — При конкретных исследованиях в отношении перекрестной чувствительности кислорода в межлабораторных испытаниях, приведенных в приложении D, максимальное отклонение составляет 2,3 %.

В.6.2 Определение влияния мешающих веществ, за исключением кислорода

В ПИД направляют свободный от углеводородов испытательный газ, содержащий различные известные количества каждого из мешающих соединений (см. таблицу В.1). Отмечают измеренные значения $x_{i,\mathrm{pos}}$ и $x_{i,\mathrm{neg}}$, выражаемые в единицах измеряемой величины.

Отдельно определяют влияние каждого мешающего вещества из перечисленных в таблице В.1.

Таблица В.1 — Мешающие вещества и соответствующие им по умолчанию значения концентрации, используемые при испытании

Мешающее вещество	Концентрация
SO_2	250 мг/м^3
NO	800 мг/м^3
CO	400 мг/м^3
CO_2	объемная доля 18 %
H_2O	объемная доля 25 %
Примечание — В качестве газа-носителя используют азот.	

Вычисляют суммы s_{pos} и s_{neg} положительного и отрицательного мешающего влияния смеси веществ, приведенных в таблице В.1, из полученных значений мешающего влияния отдельных веществ $x_{i,pos}$ и $x_{i,neg}$ по формулам

$$s_{pos} = \sum_{i=1}^{n_{pos}} x_{i,pos}, \quad (B.3)$$

$$s_{neg} = \sum_{i=1}^{n_{neg}} x_{i,neg}, \quad (B.4)$$

где $x_{i,pos}$ — положительное отклонение в единицах измеряемой величины (например, массовой концентрации), вызванное мешающим веществом, которое увеличивает значение измеряемого сигнала;

$x_{i,neg}$ — отрицательное отклонение в единицах измеряемой величины (например, массовой концентрации), вызванное мешающим веществом, которое уменьшает значение измеряемого сигнала;

n_{pos} — число мешающих веществ, увеличивающих измеряемый сигнал;

n_{neg} — число мешающих веществ, уменьшающих измеряемый сигнал.

Значения s_{pos} и s_{neg} должны соответствовать таблице 1.

В.6.3 Определение влияния кислорода

Кислород может влиять как на нулевую точку, так и на диапазон измерений. Чтобы выявить влияние кислорода, в ПИД вводят следующие газы:

a) нулевой газ:
- 100 % азота;
- смесь, содержащая объемные доли 90 % азота и 10 % кислорода;
- смесь, содержащая объемные доли 80 % азота и 20 % кислорода.

b) калибровочный газ:
- смесь, содержащая объемные доли 90 % азота и 10 % кислорода с метаном 70 % от верхнего предела самого низкого используемого диапазона измерения;
- смесь, содержащая объемные доли 80 % азота и 20 % кислорода с метаном на 70 % от верхнего предела самого низкого используемого диапазона измерения.

Вычисляют мешающее влияние s_{pos} и s_{neg} кислорода, по формулам (В.3) и (В.4). Оба значения должны соответствовать таблице 1.

В.7 Эффективность преобразователя

Эффективность преобразователя следует проверять калибровочным газом, содержащим этан концентрацией около 70 % от наибольшего значения диапазона или при 50 мг/м^3, но не менее, который подается на анализатор; она должна соответствовать требованиям, приведенным в таблице 1. Ответ анализатора будет равен нулю, если эффективность преобразователя будет равна 100 %.

Примечание — Некоторые типы преобразователей для того, чтобы работать должным образом, требуют наличия достаточного количества кислорода и воды в пробе газа (см. инструкцию по эксплуатации).

Фоновая концентрация этана не должна превышать 2,0 % от концентрации испытательного газа. Если фоновая концентрация этана превышает допустимое значение, то преобразователь должен быть проверен и, при необходимости, заменен.

При эксплуатации анализатора в зависимости от температуры в преобразователе могут произойти потери метана (см. рисунок В.1). Потери метана определять не требуется, так как обычно они составляют меньше 15 % и компенсируются устройством или калибровкой.

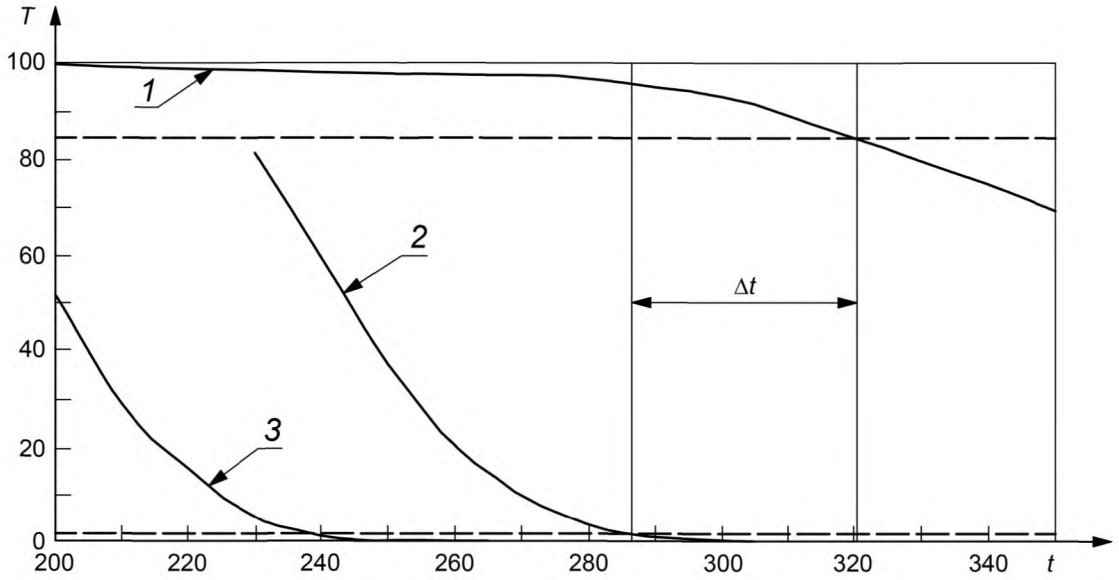
Некоторые вещества могут негативно влиять на функцию преобразователя или даже привести к разрушению материала катализатора. Такими веществами являются галоген-углеводороды, соединения серы, оксиды азота, аммиак и другие органические и неорганические соединения азота, силиконы, пластификаторы, пары металла (например, ртути) и твердые частицы (см. приложение D). При выявлении этих соединений преобразователь подлежит регулярной проверке.

Примечание — Очень высокие концентрации (>5 000 мг/м^3) органических веществ (кроме метана) могут привести к перегреву преобразователя и тем самым существенно снизить его эффективность.

В.8 Проверка пробоотборной системы и ее герметичности

Проверка пробоотборной системы должна быть проведена до начала каждой серии измерений.

Установленную измерительную систему проверяют с помощью подходящих нулевого и испытательного газов с подачей напрямую через пробоотборный зонд, повторяя этапы a)—c) 8.3.1. В состав испытательного газа должен входить пропан с концентрацией примерно 70 % верхнего диапазона измерений. Небольшие отклонения менее 5 % от значения номинальной концентрации испытательного газа должны быть скорректированы. Большие отклонения указывают на неисправную работу. Причины должны быть выявлены и устранены. Затем измерительная система должна быть снова проверена.



T — коэффициент преобразования, %; *t* — температура преобразователя, °С; Δt — рабочий диапазон преобразователя; *1* — метан; *2* — этан; *3* — пропан

Рисунок В.1 — Пример процентного содержания метана, этана и пропана, которые поступают в преобразователь как функция температуры преобразователя

Примечание — Эти кривые являются типичными для общего содержания органического углерода в концентрации от 5 мг/м^3 до 5000 мг/м^3 в азоте или воздухе в качестве газа-носителя.

В.9 Дрейф нуля и калибровочной кривой

По окончании срока, указанного в таблице 2, должна быть выполнена проверка нуля и калибровочной кривой.

Положение нулевой точки и точки калибровочной характеристики определяют вручную путем подачи нулевого и калибровочного газов. Отклонения между измеренными значениями в нулевой точке и в точке калибровочной кривой и номинальным значением концентрации должны соответствовать критериям эффективности, установленным в таблице 1.

В.10 Период автоматической работы

Испытательная лаборатория должна определить работы по техническому обслуживанию, которые необходимы для нормального функционирования АИС, а также интервалы, в течение которых должны быть выполнены такие работы по техническому обслуживанию. Следует учитывать рекомендации изготовителя прибора.

Период автоматической работы должен определяться исходя из наименьшего интервала между необходимыми операциями по техническому обслуживанию. Это также включает в себя как ручную, так и автоматическую проверку нуля и калибровочной кривой.

Если АИС не требует обслуживания, то период автоматической работы определяется характеристиками дрейфа. Для того чтобы определить характеристики дрейфа, настройки АИС корректируют в начале испытания с использованием соответствующих испытательных газов. Нулевая и калибровочная точки должны быть проверены через равные промежутки времени (например, раз в сутки) при дальнейшем испытании. Период автоматической работы определяют как период времени между началом испытания и окончанием, когда отклонение остается в пределах допустимого дрейфа.

Приложение С
(справочное)

Меры безопасности

При использовании ПИД следует уделить внимание общей рабочей среде и соблюдать любые связанные с ней инструкции по технике безопасности.

Пламя контролируют с помощью датчика температуры в анализаторе. В случае неисправностей, приводящих к кислородной недостаточности или снижению температуры пламени, клапан топлива должен автоматически закрываться вверх по течению потока газа в горелке.

При использовании в закрытом помещении соблюдают правила техники безопасности лаборатории. Кроме того, желательно, чтобы ПИД был оборудован системой безопасности, позволяющей автоматически выключать подачу газа, если происходит падение давления после регулятора давления газового баллона.

Все отработанные газы от ПИД, в горелке и насосе с байпасом (если они установлены) должны вентилироваться, чтобы обезопасить помещение.

Приложение D
(справочное)

Результаты сравнительных испытаний

D.1 Общие положения

Для определения характеристик, было проведено три сравнительных испытания, в которых пять испытательных лабораторий (с использованием пяти ПИД) определяли метан в пробах газа:

a) испытательных газов из баллонов;

b) испытательных газов, подаваемых через газовый манифольд в лабораторных испытаниях;

c) полевые испытания с реальными отходящими газами (от газового двигателя очистной станции).

Оценку результатов измерений выполняли в соответствии с [1].

D.2 Среднеквадратическое отклонение повторяемости при нуле

Среднеквадратическое отклонение повторяемости при нуле ПИД было вычислено по результатам сравнительных измерений при испытании газового манифольда и реальных газов при 10 повторениях подачи нулевого газа. Среднеквадратическое отклонение колебалось от 0,21 до 0,41 мг/м^3.

D.3 Неопределенность измерений

D.3.1 Сравнительные измерения с применением газовых баллонов

Повторяемость результатов, оцениваемая по среднеквадратическому отклонению, составила от $0{,}09 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}12 \cdot 10^{-6}$ (от 0,3 % до 1,7 %); воспроизводимость, оцениваемая по среднеквадратическому отклонению — от $0{,}09 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}31 \cdot 10^{-6}$ (от 1,3 % до 1,8 %) и точность (разница среднего значения и заданного стандартного значения в эталонной лаборатории) — от $0{,}07 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}75 \cdot 10^{-6}$. Вычисленная относительная стандартная неопределенность составила от 1,4 % до 2,6 % (см. таблицу D.1).

Таблица D.1 — Стандартная неопределенность, вычисленная по результатам межлабораторных сравнительных измерений, с применением испытательных газовых смесей из баллонов по результатам, полученным при участии пяти лабораторий

Число анализов	15	15	15
Общее среднее, /10^{-6}	5,1	40,1	80,9
Стандартная неопределенность, /10^{-6}	0,13	0,55	1,62
Относительная стандартная неопределенность, деленная на общее среднее, %	2,6	1,4	2,0

D.3.2 Сравнительные измерения с применением испытательного газового манифольда

Результаты сравнительных измерений с применением испытательного газового манифольда были сопоставлены с результатами среднеквадратического отклонения повторяемости и среднего квадратического отклонения воспроизводимости, полученными с применением испытательных газовых смесей из баллонов, если определяемым компонентом был только CH_4. Вычисленная относительная стандартная неопределенность составила 1,2 % и 16 % (см. таблицу D.2).

Таблица D.2 — Стандартная неопределенность, вычисленная по результатам сравнительных измерений с применением испытательного газового манифольда при участии пяти лабораторий

Число участников	3	4	5	5	2	4	4	5	4	4	4	4	3	5
Число анализов	6	8	10	10	4	8	8	10	8	8	8	8	6	10
Общее среднее, /10^{-6}	9,6	1,1	87,8	45,8	44,3	43,6	44,0	34,1	31,7	35,2	35,9	23,5	0,7	36,3
Стандартная неопределенность, /10^{-6}	1,58	1,45	1,01	1,09	5,33	3,08	2,98	5,96	1,52	2,18	1,07	3,48	1,67	1,35

Окончание таблицы D.2

Относительная стандартная неопределенность, деленная на общее среднее, %	16,5	—[a]	1,2	2,4	12,0	7,1	6,8	17,5	4,8	6,2	3,0	14,8	—[a]	3,7
[a] Расчет не имеет смысла при нулевом уровне.														

В состав газа-носителя азота при измерении метана были добавлены различные мешающие вещества. В объемных долях метана и объемных долях соединений:

- $46 \cdot 10^{-6}$ CH_4 плюс 5 % O_2;
- $46 \cdot 10^{-6}$ CH_4 и 10 % O_2;
- $40 \cdot 10^{-6}$ CH_4 и 10 % CO_2 плюс $500 \cdot 10^{-6}$ CO;
- $33 \cdot 10^{-6}$ CH_4 плюс $500 \cdot 10^{-6}$ NO_2;
- $33 \cdot 10^{-6}$ CH_4 плюс $1\,000 \cdot 10^{-6}$ SO_2;
- $35 \cdot 10^{-6}$ CH_4 плюс $15 \cdot 10^{-6}$ C_3H_8;
- $21 \cdot 10^{-6}$ CH_4 плюс природный газ.

При добавлении в рабочие испытательные газовые смеси мешающих веществ не наблюдалось систематических отклонений, но относительная стандартная неопределенность увеличивалась в зависимости от уровня концентрации и составила от 4 % до 17,5 %.

Методика измерения была испытана в в условиях применения с помощью четырех испытательных лабораторий. Пробы были отобраны непрерывно из выхлопной трубы двигателя мощностью 80 кВт, работающего на газообразных отходах от очистной станции. Средний состав топливного газа включает 60 % CH_4 и 40 % CO_2. С различной концентрацией метана в отходящих газах (см. таблицу D.3) были проведены 10 измерений. Время отбора проб и усреднения составило 10 мин.

Значения стандартной неопределенности, полученные при сравнительных измерениях содержания метана в отходящих газах газового двигателя очистной станции, было выше по сравнению с результатами, полученными с применением газового манифольда. Относительная стандартная неопределенность составила от 2,0 % до 11,6 % (см. таблицу D.3).

Таблица D.3 — Стандартная неопределенность, вычисленная по результатам сравнительных измерений с применением отходящих газов газового двигателя очистной станции при участии четырех лабораторий

Число анализов	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Общее среднее, $/10^{-6}$	584,7	428,3	184,5	120,7	55,8	89,2	142,0	342,9	755,4	1952,2
Стандартная неопределенность, $/10^{-6}$	19,48	12,72	11,01	7,63	1,89	2,37	5,80	7,22	39,97	227,14
Относительная стандартная неопределенность, деленная на общее среднее, %	3,3	3,0	6,0	6,3	3,4	2,7	4,1	2,1	5,3	11,6

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 9169	IDT	ГОСТ Р ИСО 9169—2006 «Качество воздуха. Определение характеристик методик выполнения измерений»
ISO 14956	IDT	ГОСТ Р ИСО 14956—2007 «Качество воздуха. Оценка применимости методики выполнения измерений на основе степени ее соответствия требованиям к неопределенности измерения»
ISO 20988	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

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

Библиография

[1] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

[2] ISO 12039:2001, Stationary source emissions. Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen. Performance characteristics and calibration of automated measuring systems

[3] ISO 25139, Stationary source emissions. Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography

[4] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

[5] EN 14181, Stationary source emissions. Quality assurance of automated measuring systems

[6] EN 15259, Air quality. Measurement of stationary source emissions. Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report

[7] EN 15267-3, Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.40 Т58

Ключевые слова: выбросы, стационарные источники, содержание, метан, метод определения, газовая хроматография, плазменно-ионизационный детектор

БЗ 9—2017/121

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *С.В. Смирнова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.09.2017. Подписано в печать 12.10.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,95. Тираж 22 экз. Зак. 1951.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru