ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН ИСО 15337— 2013

ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ

Титрование в газовой фазе

Калибровка газоанализаторов озона

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

(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

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 22 ноября 2013 г. № 1649-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 15337:2009 «Воздух атмосферный. Титрование в газовой фазе. Калибровка газоанализаторов озона» (ISO 15537:2009 «Ambient air – Gas phase titration – Calibration of analysers for ozone», IDT).

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

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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 (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

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

Введение

Для газоанализаторов, применяемых для определения озона (O_3) в атмосферном воздухе, первичным методом калибровки является фотометрия в УФ области спектра. В настоящем стандарте установлен альтернативный вторичный метод, в основе которого лежит титрование в газовой фазе смеси озона избытком оксида азота (NO). При применении этого метода содержание O_3 в генерируемых калибровочных газах[1]) должно быть прослеживаемо к аттестованному первичному эталону содержания NO.

[1]) Наряду с термином «калибровочный» в Российской Федерации применяются термины «поверочный», «градуировочный».

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ АТМОСФЕРНЫЙ

Титрование в газовой фазе. Калибровка газоанализаторов озона

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

Дата введения — 2014—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод титрования в газовой фазе (ТГФ), в качестве метода калибровки газоанализаторов озона (O_3) в атмосферном воздухе. Метод калибровки применяют при массовой концентрации O_3 от 10 до 2000 мкг/м^3 [и молярной доли от 5 нмоль/моль до 1000 нмоль/моль (от 5 млрд$^{-1}$ до 1000 млрд$^{-1}$ соответственно[1)])]. Метод, установленный в настоящем стандарте, применяют при стандартных условиях: температуре 25 °С и атмосферном давлении 101,325 кПа; также допускается применение методики при температурах 0 °С и 20 °С.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 7996 Воздух атмосферный. Определение массовой концентрации оксидов азота. Хемилюминесцентный метод (ISO 7996, Ambient air — Determination of the mass concentration of nitrogen oxides — Chemiluminescence method).

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общие положения

Титрование в газовой фазе основано на простой бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе:

$$NO + O_3 \leftrightarrow NO_2 + O_2 \quad (1)$$

с константой скорости бимолекулярной реакции при 298 К, равной $1{,}8 \cdot 10^{-14}$ см^3/моль·с, (или 0,44 млн$^{-1}\cdot$с$^{-1}$, если содержание выражено через молярную долю).

Реакция (1) протекает быстро и ее равновесие значительно сдвинуто в сторону продуктов реакции, если соблюдены кинетические условия, установленные в приложении А. Метод основан на смешивании O_3 с избытком оксида азота (NO) в проточной динамической системе, где сначала осуществляют смешивание NO и O_3 с относительно высоким содержанием в смеси (для обеспечения максимально возможной полноты протекания реакции по O_3), а затем продукты реакции и избыток NO разбавляют стандартным нулевым газом (например искусственным воздухом) для получения окончательного содержания компонентов смеси в диапазоне калибровки. Поскольку реакция является

[1)] Для удобства пользователей настоящего стандарта по тексту приняты единицы молярной доли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4226–2012 и ИСО 80000-9:2009.

стехиометрической, измеренное число молей израсходованного NO равно числу молей добавленного O_3, а также числу молей образовавшегося диоксида азота (NO_2).

В качестве источника NO используют аттестованный эталон содержания NO, представляющий собой градуировочную (поверочную) газовую смесь в баллоне под давлением. Допускается применение и включение в состав установки для ТГФ других источников градуировочной газовой смеси (см. например [11]). Изменение содержания NO в выходном коллекторе установки для ТГФ измеряют с помощью хемилюминесцентного газоанализатора оксидов азота. Для получения смесей с различными значениями содержания O_3 в смеси с целью охвата рассматриваемого диапазона калибровки применяют стабильный генератор O_3.

4 Реактивы и материалы

4.1 Трубки для отбора проб и соединительные детали из материала, инертного по отношению к O_3 и NO, такого как стекло или фторполимер[1)] [например, допускается применение перфторалкоксиалкана (ПФА), политетрафторэтилена (ПТФЭ) или перфторированного сополимера этилена с пропиленом (ПЭП)]; по возможности, трубки должны быть короткими для сведения к минимуму времени пребывания в них газов.

Примечание – Каждый раз при очистке или замене трубки для отбора проб может потребоваться несколько часов для достижения ее равновесия с окружающей средой.

4.2 Нулевой стандартный газ для калибровки методом ТГФ. При использовании искусственного воздуха содержание кислорода (O_2) в нем, выраженное через объемную долю, должно быть в пределах (20,9 ± 2,0) % его обычного содержания в атмосферном воздухе. Нулевой газ не должен содержать O_3, оксиды азота или любые другие мешающие вещества, которые при анализе могут быть причиной нежелательного измеряемого отклонения выходного сигнала как в сторону положительных, так и отрицательных значений.

Примечание – Подробное описание методики получения нулевого воздуха из атмосферного воздуха приведено в [9].

4.3 Градуировочная стандартная смесь NO в азоте с молярной долей в диапазоне от 10 млн$^{-1}$ до 100 млн$^{-1}$, хранящаяся в баллоне под давлением. Содержание NO в этой градуировочной стандартной смеси должно быть прослеживаемо к первичному эталону содержания (например аттестованному стандартному образцу), а массовая доля примеси NO_2 должна составлять не более 0,5 % содержания NO.

5 Оборудование

Используют обычное лабораторное оборудование и, в частности, следующее.

5.1 Генератор озона, обеспечивающий получение устойчивого содержания O_3 в требуемом диапазоне на протяжении всей калибровки. Для применения с этой целью подходят обычные ультрафиолетовые ртутные лампы низкого давления; однако для получения стабильного выходного сигнала по O_3 должна быть обеспечена регулировка разности потенциалов и температуры.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Озон является токсичным газом, в связи с чем следует соблюдать меры предосторожности при работе в лаборатории, чтобы массовая концентрация озона в замкнутом помещении не превышала установленного уровня ПДК, составляющего 200 мкг/м^3 (100 млрд$^{-1}$)[2)]. Подробное описание рисков, связанных с опасным влиянием озона, и требования безопасности приведены в соответствующей литературе. Избыточный озон следует пропускать через скруббер с активированным углем (с незначительным противодавлением) или выводить за пределы помещения на значительном расстоянии от любого места отбора проб. Выполняют требования местного законодательства, действующие в текущий момент времени, касающиеся обращения с озоном, его применения и утилизации.

5.2 Регуляторы потока газа и расходомеры: существуют два варианта

[1)] Применяемые в Российской Федерации аналоги фторполимеров: ПФА – фторопласт-50, ПТФЭ – фторопласт-4, ПЭП – фторопласт-4МБ.

[2)] В Российской Федерации для озона в замкнутых помещениях принято ПДК 100 мкг/м^3 (50 млрд$^{-1}$).

регулировки и измерения газовых потоков; (см. 5.2.1 и 5.2.2). Рекомендуется использовать электронные регуляторы массового расхода (см. 5.2.1) из-за присущей им небольшой неопределенности измерений и более высокой прецизионности.

5.2.1 Электронные регуляторы массового расхода, калиброванные и обеспечивающие поддержание постоянства расхода газа в пределах ± 0,5 % на протяжении всей калибровки. Детали этих устройств, находящиеся в контакте с NO, должны быть изготовлены из инертного материала.

5.2.2 Регуляторы потока газа и расходомеры, управляемые вручную, обеспечивающие поддержание постоянства расхода газа в пределах ± 2 % на протяжении всей калибровки. Расходомеры должны обеспечивать измерение требуемого расхода газа с погрешностью в пределах ± 2 %.

5.3 Реакционная камера для создания подходящих условий для количественного протекания реакции между NO и O_3 при их высоком содержании. Эта камера должна быть изготовлена из материала, инертного по отношению к озону и оксидам азота, например, боросиликатного стекла, ПФА, ПЭП или ПТФЭ. Объем камеры должен быть небольшим, таким, чтобы время пребывания газовой смеси в этом объеме составляло не более 60 с (предварительная оценка объема камеры для заданных условий потока приведена в приложении А).

5.4 Камера для разбавления, для создания подходящих условий для смешивания продуктов реакции с газом-разбавителем/воздухом. Она должна быть изготовлена из материалов, инертных по отношению к O_3 и оксидам азота, например боросиликатного стекла, ПФА, ПЭП или ПТФЭ. Объем камеры должен быть достаточным для обеспечения полноты перемешивания компонентов газовой смеси, но небольшим, чтобы время пребывания газов в нем составляло не более 60 с.

5.5 Выходной коллектор для обеспечения отбора проб по нескольким каналам на выходе установки для калибровки методом ТГФ. Он должен быть изготовлен из материала, инертного по отношению к O_3, например, боросиликатного стекла, ПФА, ПЭП или ПТФЭ, иметь соответствующий диаметр и отвод для сброса избытка газа, чтобы разность давлений внутри и снаружи коллектора была незначительной. Выходное вентиляционное отверстие должно быть расположено ниже по потоку от других выходных отверстий для предотвращения натекания атмосферного воздуха.

5.6 Датчик температуры для измерения температуры измерительной ячейки газоанализатора озона с погрешностью в пределах ± 0.5 °С.

5.7 Манометр для измерения давления в измерительной ячейке газоанализатора озона с погрешностью в пределах ± 2 гПа.

5.8 Хемилюминесцентный газоанализатор оксидов азота, канал по NO которого соответствует требованиям, установленным в ИСО 7996. Прибор предназначен для количественного определения убыли содержания NO, эквивалентной количеству O_3, введенного в систему.

Примечание – Подробное описание калибровки такого газоанализатора приведено в [10].

5.9 Регулятор давления для баллонов с исходными газами, внутренние части которого изготовлены из материала, инертного по отношению к NO.

6 Методика калибровки

6.1 Введение

Принципиальная схема установки для калибровки газоанализаторов озона приведена на рисунке 1. Приведенная ниже методика применима, если:

a) газоанализаторы оксидов азота и озона одновременно формируют сигнал состояния выходной системы ТГФ,

b) содержание газов выражено через молярную долю, в млрд$^{-1}$.

Генерируют газовую смесь с заданным и известным с достаточной точностью содержанием NO в воздухе и измеряют его с помощью хемилюминесцентного газоанализатора оксидов азота (см. 5.8). Затем генерируют O_3 для титрования некоторого количества NO. Убыль содержания NO равна количеству введенного O_3. И, наконец, при включенном генераторе O_3 (см. 5.1) прерывают поток NO таким образом, чтобы можно было провести измерение заданного содержания O_3 в выходном коллекторе газоанализатором атмосферного O_3. Меняя настройку генератора озона, можно аналогичным образом получить поток с заданным содержанием O_3. Методом наименьших квадратов по выходным сигналам газоанализатора озона и соответствующим вычисленным значениям молярной доли O_3 получают линейную градуировочную функцию для газоанализатора озона.

Линейность градуировочной характеристики хемилюминесцентного газоанализатора оксидов азота должна быть проверена методом наименьших квадратов, и вычисленное значение коэффициента корреляции должно быть не менее 0,99 для рассматриваемого диапазона калибровки по NO (следует отметить, что градуировочную характеристику газоанализатора оксидов азота не обязательно использовать при последующих вычислениях в ходе калибровки).

6.2 Калибровка газоанализатора атмосферного озона

6.2.1 Устанавливают приборы в соответствующем месте и обеспечивают контроль температуры в помещении, где проводят измерения, для сведения к минимуму любого влияния температуры на работу приборов. В соответствии с руководством по эксплуатации газоанализатора озона проводят настройку различных рабочих параметров, в том числе расхода пробы и, при необходимости, включают электронное устройство компенсации окружающей температуры и давления. Также выполняют диагностику прибора, описанную в руководстве по эксплуатации, для подтверждения того, что характеристики прибора соответствуют техническим требованиям. Полученные значения содержания следует зарегистрировать с помощью подходящего записывающего устройства (например, ленточного самописца или электронной системы сбора данных).

При последующих вычислениях содержание выражено в единицах молярной доли. Калибровка должна включать измерения с использованием нулевого воздуха (см. 4.2) и, по крайней мере, пяти газовых смесей с содержанием озона, рационально распределенным по диапазону калибровки. При всех калибровках значение расхода на входе в коллектор должно превышать общий расход, необходимый для всех приборов, подсоединенных к коллектору, по крайней мере, на 10 %; при этом избыточное давление соответствующим образом сбрасывают до атмосферного.

Выполняют операции, описанные в 6.2.2 – 6.2.11.

6.2.2 Определяют параметры установки для ТГФ в соответствии с приложением А и собирают установку в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 1; убеждаются в том, что во всей системе потоков установки для калибровки не наблюдается утечек.

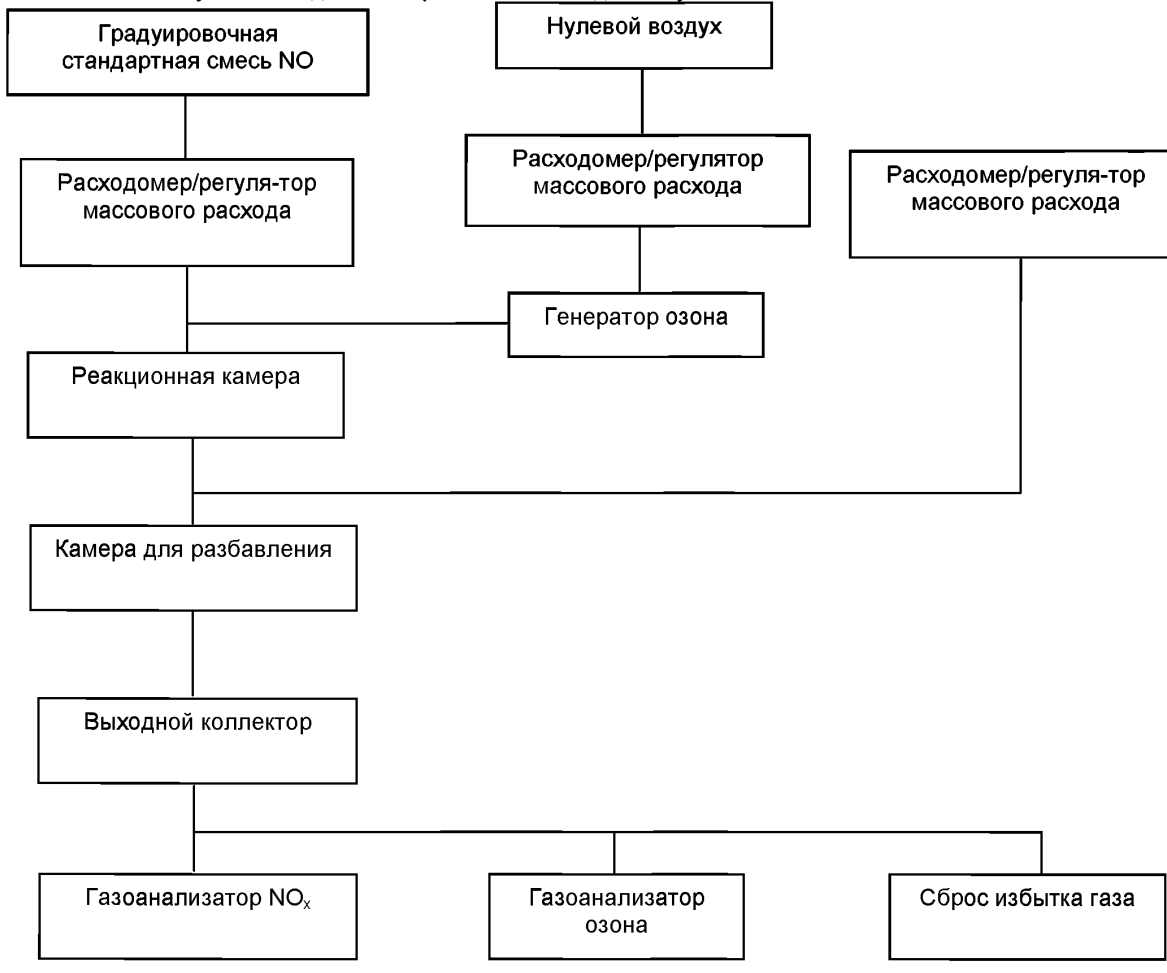

Рисунок 1 – Принципиальная схема системы потоков в установке, применяемой при калибровке газоанализаторов озона методом титрования в газовой фазе

6.2.3 Вводят в систему нулевой воздух (см. 4.2) и настраивают расход газа-разбавителя/воздуха, q_d, и расход воздуха в генераторе озона, q_0. При необходимости изменяют настройки нуля хемилюминесцентного газоанализатора оксидов азота и газоанализатора атмосферного озона таким образом, чтобы показания были близкими к нулю или нулевыми; записывают эти показания выходного сигнала для «нулевого воздуха».

6.2.4 Настраивают расход градуировочной стандартной смеси NO (см. 4.3), q_{NO} для получения объемной доли NO на выходе приблизительно на 10 % – 20 % выше, чем требуемое содержание O_3. Регистрируют показания выходного сигнала газоанализатора оксидов азота (см. 5.8), а затем вычисляют скорректированное показание V_i путем вычитания показаний для «нулевого воздуха» (см. 6.2.3). Молярную долю $x_{NO,i}$ исходного неоттитрованного NO, млрд$^{-1}$, в выходном коллекторе вычисляют по формуле

$$x_{NO,\,i} = \frac{q_{NO}\, x_{NO,\,std}}{q_0 + q_d + q_{NO}}, \qquad (2)$$

где q_d – расход газа-разбавителя/воздуха, см^3/с;

q_{NO} – расход градуировочной стандартной смеси NO, см^3/с (см. 4.3);

q_0 – расход воздуха через генератор озона, см^3/с;

$x_{NO,\,std}$ – молярная доля NO в градуировочной стандартной смеси, млрд$^{-1}$.

6.2.5 При поддержании постоянного расхода воздуха q_0 настраивают генератор озона для получения достаточного количества O_3, чтобы уменьшить объемную долю NO на выходе до 10 % – 20 % первоначальной. Регистрируют показания газоанализатора оксидов азота (см. 5.8), а затем вычисляют скорректированное показание V_f путем вычитания показания для «нулевого воздуха» (см. 6.2.3). На этой стадии показания газоанализатора озона должны оставаться неизменными в пределах ожидаемой изменчивости показаний прибора (см. 6.2.4). Значимое увеличение указывает на то, что в выходном коллекторе осталось некоторое количество не вступившего в реакцию O_3. Следует устранить это несоответствие, в противном случае калибровка будет недействительной. Молярную долю озона, эквивалентную количеству вступившего в реакцию оксида азота $x_{O_3,eq}$, млрд$^{-1}$, вычисляют по формуле

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

где V_f / V_i – отношение скорректированных показаний газоанализатора оксидов азота, равное $x_{NO,f} / x_{NO,i}$;

$x_{NO,f}$ – конечная молярная доля (избыток) NO, млрд$^{-1}$, после титрования озоном;

$x_{NO,i}$ – молярная доля исходного неоттитрованного NO, млрд$^{-1}$ [см. формулу (2)].

6.2.6 Направляют поток NO за пределы установки или временно перекрывают его подачу и перепускают неоттитрованный озон в выходной коллектор для измерения его содержания газоанализатором озона. Молярную долю этого калибровочного O_3, эквивалентную количеству оттитрованного NO (см. 6.2.5), $x_{O_3,cal}$, млрд$^{-1}$, вычисляют по формулам

$$\left\{\begin{aligned} x_{O_3,cal} &= x_{O_3,eq}\left(\frac{q_0 + q_d + q_{NO}}{q_0 + q_d}\right) \\ x_{O_3,cal} &= \left(1 - \frac{V_f}{V_i}\right) x_{NO,i}\left(\frac{q_0 + q_d + q_{NO}}{q_0 + q_q}\right) \end{aligned}\right\}. \qquad (4)$$

Примечание – Другим вариантом будет замена потока NO эквивалентным потоком нулевого воздуха (это легко реализовать путем подключения потока нулевого газа к регулятору расхода NO). В этом случае конечная молярная доля O_3 останется такой же, как и вычисленная по формуле (3) на этапе титрования NO (см. 6.2.5), и формулу (4) в этом случае не применяют.

6.2.7 Регистрируют показания газоанализатора озона и, при необходимости, изменяют контрольные настройки шкалы прибора для снятия показаний, близких или равных содержанию O_3, вычисленному в 6.2.6. Если настройки нуля и шкалы прибора взаимосвязаны, то повторяют 6.2.3 – 6.2.6.

Если изменение настройки шкалы прибора неожиданно отличается от его значения при последней калибровке, рекомендуется выявить причину этого и устранить ее.

6.2.8 При поддержании постоянных значений расхода газа, определенных в 6.2.3 – 6.2.6, настраивают параметры генератора O_3 для получения других, по крайней мере, четырех значений содержания O_3 в требуемом диапазоне. Записывают полученные показания газоанализаторов и вычисляют соответствующие значения молярной доли NO и O_3, полученные при калибровке.

6.2.9 После снятия показаний в последней точке при калибровке по O_3 выключают генератор озона в то время, как NO по-прежнему подается и записывают показания газоанализаторов озона и оксидов азота для «нулевого воздуха». Если разность между первыми и последними показаниями газоанализаторов оксидов азота для «нулевого воздуха» превышает предельно допустимое значение, установленное производителем газоанализатора, повторяют всю процедуру калибровки.

6.2.10 Строят график зависимости скорректированных показаний газоанализатора озона от вычисленной молярной доли (или массовой концентрации) при выбранных стандартных условиях по температуре и давлению.

6.2.11 Получают градуировочную характеристику газоанализатора озона методом наименьших квадратов и записывают соответствующие значения коэффициента линейной градуировочной характеристики (например, млрд$^{-1}$·В$^{-1}$ или мкг/м^3·В), отрезка, отсекаемого по оси ординат или смещения нуля с соответствующими им погрешностями и коэффициента корреляции.

Повторную калибровку для оценки ее повторяемости проводить необязательно.

6.3 Прецизионность измерений

Ожидаемая погрешность измерения в условиях повторяемости при калибровке методом, установленным в настоящем стандарте, не превышает 2 % (при уровне доверительной вероятности 95 %) при генерировании и измерении содержания градуировочной газовой смеси, содержащей O_3, методом фотометрии в УФ области спектра при применении регуляторов массового расхода (см. 5.2.1).

6.4 Неопределенность измерений

Оцененная неопределенность измерения при калибровке методом, установленным в настоящем стандарте, находится в пределах ± 4 % измеренного содержания (при уровне доверительной вероятности 95 %).

7 Представление результатов

С учетом оцененных параметров системы ТГФ вычисляют содержание O_3 в коллекторе при стандартном атмосферном давлении 101,325 кПа и выбранной стандартной температуре по формуле (4). При давлении 101,325 кПа и температуре 0 °С молярная доля O_3 1 млрд$^{-1}$ эквивалентна его массовой концентрации 2,141 мкг/м^3, при 20 °С – массовой концентрации 1,995 мкг/м^3, при 25 °С – массовой концентрации 1,962 мкг/м^3.

8 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать, по крайней мере, следующую информацию:

1. ссылку на настоящий стандарт;
2. документацию о методе калибровки и градуировочной стандартной смеси NO с указанием прослеживаемости к первичному эталону содержания NO (см. 4.3);
3. входные данные и результаты калибровки и измерений с указанием даты и ФИО оператора;
4. любые особые обстоятельства, обнаруженные во время калибровки.

Приложение А
(обязательное)

Параметры установки для титрования в газовой фазе

А.1 Вычисление динамического параметра

Количественное протекание реакции между NO и O_3 при ТГФ обеспечивают за счет выбора реакционной камеры. Ее объем должен быть достаточным, чтобы после протекания реакции молярная доля оставшегося O_3 не превышала 1 % ее исходного значения. Лабораторные исследования показали, что это будет наблюдаться в том случае, если значение динамического параметра установки для ТГФ P_r, выраженное в единицах млн$^{-1}$·с, соответствует следующему условию:

$$P_r = t_{rc} x_{NO,rc} > 165, \quad (A.1)$$

где t_{rc} – время пребывания газообразных реагентов в реакционной камере, соответствующее условию (А.2), с:

$$t_{rc} = \frac{V_{rc}}{q_0 + q_{NO}} < 60, \quad (A.2)$$

где q_{NO} – расход градуировочной стандартной смеси NO (см. 4.3), см^3/с;

q_0 – расход воздуха через генератор озона, см^3/с;

V_{rc} – объем реакционной камеры, см^3;

$x_{NO,rc}$ – молярная доля NO, вступившего в реакцию в реакционной камере, млн$^{-1}$, вычисляемая по формуле

$$x_{NO,rc} = \frac{x_{NO,std} \cdot q_{NO}}{q_0 + q_{NO}}, \quad (A.3)$$

где $x_{NO,std}$ – молярная доля NO в неразбавленной градуировочной стандартной смеси (см. 4.3), млн$^{-1}$.

А.2 Определение параметров установки для титрования в газовой фазе

А.2.1 Методика

А.2.1.1 Для определения оптимальных значений параметров настройки установки для ТГФ выполняют операции А.2.1.2 – А.2.1.10.

А.2.1.2 Подбирают соответствующий общий расход газа q_t, см^3/с, в выходном коллекторе; значение расхода определяется скоростью потоков пробы через газоанализаторы, подсоединенные к выходному коллектору, с учетом, по крайней мере, 10 %-ого избыточного расхода, необходимого для вентиляции.

А.2.1.3 Подбирают реакционную камеру соответствующего объема V_{rc}, обычно в диапазоне от 100 до 500 см^3.

А.2.1.4 Подбирают градуировочную стандартную смесь NO в азоте (см. 4.3) с молярной долей NO в диапазоне от 10 млн$^{-1}$ до 100 млн$^{-1}$.

А.2.1.5 Устанавливают в выходном коллекторе необходимое максимальное содержание NO, молярная доля которого $x_{NO,max}$, млн$^{-1}$ (10^{-6}), должна быть приблизительно на 10 % выше значения верхнего предела диапазона измерений содержания, применяемого при калибровке газоанализатора озона методом ТГФ. Определяют соответствующий расход градуировочной стандартной смеси NO из баллона (см. 4.3), q_{NO}, по формуле

$$q_{NO} = \frac{x_{NO,max} q_t}{q_{NO,std}}. \quad (A.4)$$

А.2.1.6 Вычисляют максимально допустимый расход $q_{O,max}$, см^3/с, через генератор озона, принимая параметр P_r в формуле (А.1) равным 165 и вычисляя q_O с использованием формул (А.1) – (А.3); полученная формула будет иметь следующей вид:

$$q_{O,max} = \left(\frac{x_{NO,std} q_{NO} V_{rc}}{165} \right)^{0,5} - q_{NO}. \quad (A.5)$$

При применении методики ТГФ может быть выбрано любое значение q_O, не превышающее $q_{O,max}$.

А.2.1.7 Используют условие (А.2) для проверки того, что t_{rc} составляет не более 60 с.

А.2.1.8 Вычисляют расход газа-разбавителя q_d, см^3/с, по формуле

$$q_d = q_t - q_O - q_{NO}. \quad (A.6)$$

А.2.1.9 Вычисляют молярную долю NO, вступившего в реакцию в реакционной камере, по формуле (А.3).

А.2.1.10 Вычисляют значение динамического параметра установки для ТГФ по формуле (А.1) и убеждаются в том, что P_r составляет более 165 млн$^{-1}$·с.

А.2.2 Пример вычислений

В примере для вычисления были использованы следующие условия и значения параметров:

a) газоанализатор озона с расходом пробы 35 см^3/с;

b) содержание NO на выходе установки ТГФ измеряли хемилюминесцентным газоанализатором оксидов азота с расходом пробы 15 см^3/с;

c) диапазон значений содержания O_3, используемый при калибровке газоанализатора озона, от 0 млн$^{-1}$ до 0,500 млн$^{-1}$.

Вычисляют минимальный общий расход q_t, см^3/с, на выходе коллектора:

$$q_t = 35 + 15 + 5 = 55,$$

где 5 – значение вклада избытка расхода NO.

Допустим, что выбрана стеклянная реакционная камера объемом V_{rc} = 150 см^3 и градуировочная стандартная смесь NO в азоте в баллоне с молярным отношением 50 млн$^{-1}$.

Сначала вычисляют расход оксида азота q_{NO}, см^3/с, необходимый для титрования максимального количества O_3 (верхний предел диапазона измерений O_3 при калибровке составляет 0,500 млн$^{-1}$) плюс 10 % (избыток NO) по формуле

$$q_{NO} = \frac{0{,}550 \cdot 55}{50} = 0{,}605.$$

Вычисляют $q_{O,max}$, см^3/с, по формуле (А.5)

$$q_{O,max} = \left(\frac{50 \cdot 0{,}605 \cdot 150}{165}\right)^{0,5} - 0{,}605 = 5{,}244 - 0{,}605 = 4{,}639.$$

Затем выбирают для q_O значение 4,5 см^3/с.

Вычисляют необходимый расход газа-разбавителя/воздуха q_d, см^3/с

$$q_d = 55 - 4{,}5 - 0{,}605 = 49{,}9.$$

Молярная доля NO, вступившего в реакцию, $x_{NO,rc}$, млн$^{-1}$ равна:

$$x_{NO,rc} = \frac{50 \cdot 0{,}605}{4{,}5 + 0{,}605} = 5{,}925.$$

Время пребывания газообразных реагентов в реакционной камере t_{rc}, с, равно

$$t_{rc} = \frac{150}{4{,}5 + 0{,}605} = 29{,}4.$$

Значение динамического параметра P_r, млн$^{-1}$·с, составит:

$$P_r = 5{,}925 \cdot 29{,}4 = 174{,}2.$$

Примечание – Описанные выше вычисления приведены в качестве примера; допускается использовать другие сочетания значений расхода и содержания при выполнении условий $P_r > 165$ млн$^{-1}$·с и $t_{rc} < 60$ с.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица А.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 7996	–	*

* 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.

Библиография

[1] ISO 1000 — *SI units and recommendations for the use of their multiples and of certain other units* (ИСО 1000, Единицы СИ и рекомендации по применению их кратных и дольных и некоторых других единиц)[1)]

[2] ISO 4226 — *Air quality — General aspects — Units of measurement* (ИСО 4226, Качество воздуха. Общие аспекты. Единицы измерений)

[3] ISO 6879: 1995 — *Air quality — Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods* (ИСО 6879:1995, Качество воздуха. Характеристики и соответствующие им понятия, относящиеся к методам измерений качества воздуха)[2)]

[4] ISO 9169 — *Air quality — Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system* (ИСО 9169, Качество воздуха. Определение характеристик автоматических измерительных систем)

[5] ISO 10313 — *Ambient air — Determination of the mass concentration of ozone — Chemiluminescence method* (ИСО 10313, Воздух атмосферный. Определение массовой концентрации. Хемилюминесцентный метод)

[6] ISO 13964 — *Air quality — Determination of ozone in ambient air — Ultraviolet photometric method* (ИСО 13964, Качество воздуха. Определение озона в атмосферном воздухе. Метод ультрафиолетовой фотометрии)

[7] ISO/IEC 80000 (все части) — *Quantities and units* (ИСО/МЭК 80000, Величины и единицы)[3)]

[8] ISO/IEC Guide 99:2007 — *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)* (ИСО ISO/IEC Guide 99:2007, Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины)

[9] ASTM D5011 — *Standard practices for calibration of ozone monitors using transfer standards* (ASTM D5011, Стандартные методики для калибровки индикаторов озона с использованием эталонов)

[10] VDI 2453-2, — *Gaseous air pollution measurement — Measurement of concentration of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide — Calibration of NO/NO_x chemiluminescence analysers using gas phase titration* (VDI 2453-2, Измерение содержания газообразных загрязнителей воздуха. Определение концентрации монооксида азота и диоксида азота. Калибровка хемилюминесцентных газоанализаторов NO/NO_x с помощью титрования в газовой фазе)

[11] VDI 2453-3, — *Gaseous air pollution measurement — Determination of the nitrogen monoxide and nitrogen dioxide concentration — Preparation of the calibration gas mixtures and determination of their concentration* (VDI 2453-3, Измерение содержания газообразных загрязнителей воздуха. Определение концентрации монооксида азота и диоксида азота. Приготовление калибровочных газовых смесей и определение их концентрации)

[1)] В настоящее время действует ISO 80000-1:2009 Quantities and units. Part 1: General.

[2)] Заменен.

[3)] Опубликованы. [Пересмотр ИСО 31 (все части)].

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20

Ключевые слова: обувь воздух атмосферный, титрование, газовая фаза, требования, газоанализаторы, озон, калибровка

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 1,86. Тираж 31 экз. Зак. 1115

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru