

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7171 : 2002

ISO 13964 : 1998

**CHẤT LƯỢNG KHÔNG KHÍ –
XÁC ĐỊNH ÔZÔN TRONG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH –
PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG TIA CỰC TÍM**

*Air quality – Determination of ozone in ambient air –
Ultraviolet photometric method*

Hà nội – 2002

Lời nói đầu

TCVN 7171: 2002 hoàn toàn tương đương với ISO 13964: 1998.

TCVN 7171: 2002 do Ban kĩ thuật Tiêu chuẩn TCVN / TC 146 "Chất lượng không khí" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Chất lượng không khí – Xác định ôzôn trong không khí xung quanh – Phương pháp trắc quang tia cực tím

Air quality – Determination of ozone in ambient air – Ultraviolet photometric method

Cảnh báo - Ôzôn là một khí độc và phòng thí nghiệm tốt cần hạn chế nồng độ ôzôn trong phòng ít hơn $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (theo thể tích 1×10^{-7}). Khi ôzôn vượt quá giới hạn, cần thổi nó vào cái lọc (với áp suất trở lại là không đáng kể) dùng than hoạt tính hoặc thổi ra ngoài nơi lấy mẫu.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp trắc quang dùng tia cực tím (UV) để xác định ôzôn trong không khí xung quanh. Phương pháp này dùng để xác định nồng độ ôzôn trong khoảng từ $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (theo thể tích 1×10^{-9}) đến $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ (theo thể tích 1×10^{-6}). Tiêu chuẩn này dùng điều kiện quy chiếu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ và $101,25 \text{ kPa}$; Tuy vậy, nhiệt độ quy chiếu $0 \text{ }^\circ\text{C}$ và $20 \text{ }^\circ\text{C}$ cũng được chấp nhận.

Để hiệu chuẩn, tiêu chuẩn này qui định phương pháp trắc quang cực tím làm phương pháp chuẩn đầu vì tính chất đặc trưng và độ đúng cho ôzôn. Phương pháp chuẩn thứ (thường gọi là chuyển chuẩn), gồm cả các phương pháp không UV, được phép dùng khi đã được hiệu chuẩn theo phương pháp chuẩn đầu UV [xem TCVN 6500: 1999 (ISO 6879) về định nghĩa].

2 Cản trở

Các chất ô nhiễm không khí ở nồng độ nhỏ hơn $0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ (theo thể tích 1×10^{-7}) không cản trở phương pháp trắc quang UV. Tuy nhiên, khoảng $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (theo thể tích 1×10^{-9}) NO_2 và khoảng $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (theo thể tích 4×10^{-9}) tương ứng với nồng độ nitơ dioxit và sunfua dioxit theo thể tích ôzôn $0,5 \times 10^{-6}$ thì gây cản

TCVN 7171: 2002

trở. Ngoài ra có một số chất gây cản trở được nhận biết khi thiết bị sử dụng máy lọc ôzôn mangan dioxit được nêu trong bảng ở phụ lục A của tiêu chuẩn này.

Nếu không được loại bỏ thì bụi sẽ tích tụ trên đường lấy mẫu và có thể làm hỏng phép đo ôzôn.

Nitơ oxit trong mẫu khí sẽ phản ứng với ôzôn khi giữ khí trong đường lấy mẫu; hiệu chỉnh cho hiệu ứng này nêu ở phụ lục B của tiêu chuẩn này.

Với các máy phân tích ôzôn dùng cuvet hấp thụ đơn ôzôn, bất kỳ chất ô nhiễm nào hấp thụ tia UV của máy trắc quang và thay đổi nồng độ trong chu trình của thiết bị đều có thể gây ra cản trở. Một hạn chế tương tự cũng xảy ra ở nơi mà nồng độ ôzôn trong không khí tự nó thay đổi theo thời gian, thí dụ ở các nút giao thông.

Chú thích - Nếu nghi ngờ có cản trở thì nên dùng phương pháp khác (thí dụ, dùng phương pháp phát quang hoá học dùng etylen (xem [2]) hơn là cố gắng lọc bỏ chất gây cản trở vì tính không bền của ôzôn gây khó khăn cho việc lọc và thử.

3 Nguyên tắc

Mẫu khí đi liên tục qua cuvet, ở đó tia UV từ đèn thuỷ ngân (Hg) áp suất thấp ở bước sóng 253,7 nm chiếu vào. Tia UV đi qua cuvet được đo bằng photo diot cảm biến hoặc detector nhân quang và chuyển đổi thành tín hiệu điện đo được. Nồng độ ôzôn trong không khí xung quanh được đo bằng sự hấp thụ tia UV của mẫu khí trong cuvet. Bộ chuyển đổi ôzôn bằng xúc tác tách một cách chọn lọc ôzôn ra khỏi dòng mẫu. Bộ chuyển đổi này có thể dùng với cuvet đơn hoặc cuvet đôi.

Định luật Beer Lambert về hấp thụ ánh sáng dùng để lập mối liên hệ giữa độ truyền qua UV với chiều dài của cuvet, giữa hệ số hấp thụ ôzôn ở bước sóng 253,7 nm và nồng độ ôzôn. Công thức sau cho thấy mối liên hệ này:

$$\text{Độ truyền qua} = I/I_0 = \exp(-aCd) \quad (1)$$

trong đó

I/I_0 là độ truyền qua của mẫu ôzôn, là tỷ số của cường độ tia sáng đi vào detector khi cuvet chứa mẫu khí và cường độ tia sáng khi cuvet chứa không khí sạch ôzôn;

a là hệ số hấp thụ của ôzôn ở bước sóng 253,7 nm, tính bằng mét vuông trên microgam; ($a = 1,44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$, xem [3]);

C là nồng độ khối lượng của ôzôn ở nhiệt độ và áp suất mẫu trong cuvet, tính bằng microgam trên mét khối;

d chiều dài cuvet, tính bằng mét.

Hầu hết máy phân tích ôzôn bán trên thị trường đều đo nhiệt độ và áp suất của mẫu khí trong cuvet. Dùng số liệu này, một bộ vi xử lý tự động tính nồng độ ôzôn liên quan đến một số điều kiện qui chiếu đã

chọn. Với các máy không tự động điều chỉnh nhiệt độ và áp suất, nồng độ ôzôn cần hiệu chỉnh thủ công theo công thức (ở T_{ref} °C và 101,25 kPa):

$$C_{ref} = \frac{101,25}{P} \times \frac{(T + 273,15)}{(T_{ref} + 273,15)} \times C \quad (2)$$

trong đó

C_{ref} là nồng độ khối lượng của ôzôn ở nhiệt độ qui chiếu (T_{ref}) và áp suất (101,25 kPa), tính bằng microgam trên mét khối;

T là nhiệt độ của mẫu trong cuvet, tính bằng độ Celsius;

P là áp suất của mẫu trong cuvet, tính bằng kilopascal;

T_{ref} là nhiệt độ quy chiếu, tính bằng độ Celsius;

C là nồng độ khối lượng của ôzôn theo công thức (1) ở nhiệt độ của mẫu (T) và áp suất (P) trong cuvet, tính bằng microgam trên mét khối.

4 Thuốc thử và vật liệu thử

4.1 Đường lấy mẫu, làm bằng vật liệu trơ với ôzôn như thủy tinh hoặc polyme flurocacbon và càng ngắn càng tốt để thời gian lưu mẫu là nhỏ nhất. Nitơ oxit tồn tại trong mẫu khí sẽ phản ứng với ôzôn khi ở trong đường lấy mẫu. Sự phân huỷ này của ôzôn phụ thuộc nồng độ ôzôn và nồng độ nitơ oxit (xem chú thích ở dưới). Tính toán đã cho thấy nếu thời gian lưu mẫu nhỏ hơn 0,5 s thì sự phân huỷ sẽ nhỏ hơn 1 % với hầu hết các nồng độ ôzôn và nitơ oxit. Do đó, cần chọn chiều dài đường lấy mẫu và tốc độ dòng khí sao cho thời gian lưu mẫu trong đường ống càng ngắn càng tốt. Cho phép thời gian lưu mẫu đến 5 s.

Nên lắp cái lọc bụi (xem 4.2) ở đầu vào dụng cụ lấy mẫu để giữ cho toàn bộ đầu vào được sạch sẽ. Trường hợp đường ống lấy mẫu nằm trước cái lọc bụi thì cần làm sạch nó (xem 4.2). Cần chú ý tránh sự ngưng tụ bên trong đường lấy mẫu, thí dụ bằng cách sấy nóng đường lấy mẫu.

Chú thích 1 – Phụ lục B cho biết cách hiệu chỉnh phản ứng của ôzôn và nitơ oxit trong đường lấy mẫu

Chú thích 2- Khi làm sạch hoặc thay đường lấy mẫu, cần để nhiều giờ để nó cân bằng với các điều kiện xung quanh.

4.2 Cái lọc bụi và giá đỡ, làm bằng vật liệu trơ với ôzôn như polytetrafluoetylen (PTFE), và có khả năng lọc mọi loại bụi có thể ảnh hưởng đến tính năng hoạt động của máy phân tích. Cái lọc bụi cần được thay định kỳ tùy thuộc vào nồng độ bụi ở điểm lấy mẫu, nhưng thời gian giữa các lần thay không được quá 14 ngày. Điều này là cần thiết vì sự tích tụ bụi trên cái lọc có thể gây mất ôzôn trong mẫu.

Chú thích - Thường dùng cái lọc có cỡ lỗ 5 µm.

TCVN 7171: 2002

Chú thích - Cần có thời gian để cái lọc mới thích nghi với không khí xung quanh. Nồng độ ôzôn đo được thường giảm tạm thời từ 5 % đến 10 % trong thời gian từ 5 phút đến 15 phút ngay sau khi thay cái lọc.

4.3 Khí zero, cần trong lúc hiệu chuẩn máy. Nếu dùng không khí tổng hợp thì hàm lượng oxy cần đạt mức bình thường ($20,9 \pm 2$ %).

Khí zero phải không có ôzôn, các nitơ oxit và các chất cản trở khác có thể gây sai số âm hoặc dương không mong muốn của máy trắc quang UV. Các loại khí zero khác nhau có thể chứa các tạp chất khác nhau gây nên độ truyền qua khác nhau của UV đối với các mẫu khí zero. Do đó khí zero dùng để đo I_0 [xem công thức (1)] cũng phải hết như dùng để chuẩn nồng độ ôzôn.

Chú thích - Chi tiết về hệ thống tạo khí zero từ không khí xung quanh được nêu ở [4].

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Máy phân tích ôzôn của không khí xung quanh kiểu trắc quang UV

Sơ đồ máy trắc quang UV đo ôzôn với cuvet đơn cho trên hình 1. Khi ghép nối, chúng trở thành một phần máy trắc quang UV đo ôzôn trong môi trường phù hợp với phụ lục C. Có thể mua được các máy trên thị trường với cuvet đơn hay cuvet đôi. Những bộ phận quan trọng của hệ thống là như sau:

a) **Cuvet hấp thụ tia cực tím**, làm bằng vật liệu trơ với ôzôn như polyme flurocacbon, thuỷ tinh bosilicat, silic nóng chảy hoặc kim loại phủ flurocacbon, có đủ độ bền cơ học để khi điều chỉnh không bị ảnh hưởng bởi rung hoặc thay đổi nhiệt độ. Nên đo nhiệt độ và áp suất khí trong cuvet hấp thụ [xem 5.1 h) và 5.1 i)].

b) **Đèn cực tím**, chẳng hạn đèn hơi thuỷ ngân áp suất thấp phát tia UV đơn sắc ở bước sóng 253,7 nm. Tia UV của đèn được ổn định bằng điện tử để đèn đạt những chỉ tiêu theo yêu cầu (xem phụ lục C). Mọi thay đổi của tia UV trong quá trình đo đều gây độ chệch của phép đo hoặc nhiễu. Vạch thuỷ ngân ở bước sóng 185 nm (gây phản ứng quang hoá chuyển oxy thành ôzôn) phải được loại bỏ nhờ vỏ bọc hoặc tấm chắn thuỷ tinh silic tinh khiết cao.

Chú thích - Dữ liệu quang phổ cho thấy rằng hơi nước không cản trở ở vùng bước sóng UV này (từ 200 nm đến 300 nm), Tuy nhiên, đã quan sát thấy ở một số máy của một hãng sản xuất, là cửa sổ thạch anh của đèn cực tím bị xước rất nhỏ. Điều đó gây ra tán xạ ánh sáng ở bề mặt bên trong của cửa sổ do sự thay đổi độ ẩm của mẫu khí. Thay thế cửa sổ bị lỗi như thế sẽ loại được nhiễu này (xem [1]).

c) Detector UV

99,5 % bức xạ nhận được bởi detector là ở bước sóng 253,7 nm. Đặc tính của sensor và các linh kiện điện tử liên quan phải ổn định đủ để làm cho máy phân tích đạt được những đặc tính theo yêu cầu.

Chú thích - Photodiot chân không với chất nhạy sáng cesi telurua đạt độ nhạy ở bước sóng 253,7 nm và không nhạy với các tia khác của đèn thuỷ ngân. Những detector khác như nhân quang điện cũng thoả mãn yêu cầu này.

d) **Bộ lọc ôzôn (bộ chuyển đổi) có van chỉnh hướng**, bộ phận hoạt tính của bộ lọc được làm bằng vật liệu xúc tác chọn lọc phân huỷ ôzôn trong dòng mẫu khí.

Chú thích 1 - Mangan dioxit trên chất mang kim loại là thoả mãn yêu cầu này. Chất này không loại được các chất ô nhiễm nhưng loại được một vài chất hữu cơ có trong không khí. Danh mục các chất cản trở nêu tại phụ lục A.

Một van ba nhánh dùng để cho không khí đi qua hoặc chạy vòng qua bộ lọc ôzôn. Van được làm bằng vật liệu trơ với ôzôn như polyme flocacbon.

Chú thích 2 - Sự giảm đáng kể tín hiệu phản ánh kết quả đo ôzôn của máy phân tích UV cho biết bộ chuyển đổi ôzôn bị hỏng. Thường nhà sản xuất nêu ra tuổi thọ trung bình của cái lọc đó, tuy nhiên tuổi thọ thực tế của nó phụ thuộc vào vị trí lấy mẫu. Thí dụ, ở thành phố nồng độ chất ô nhiễm cao hơn ở vùng nông thôn nên cái lọc chóng hỏng hơn.

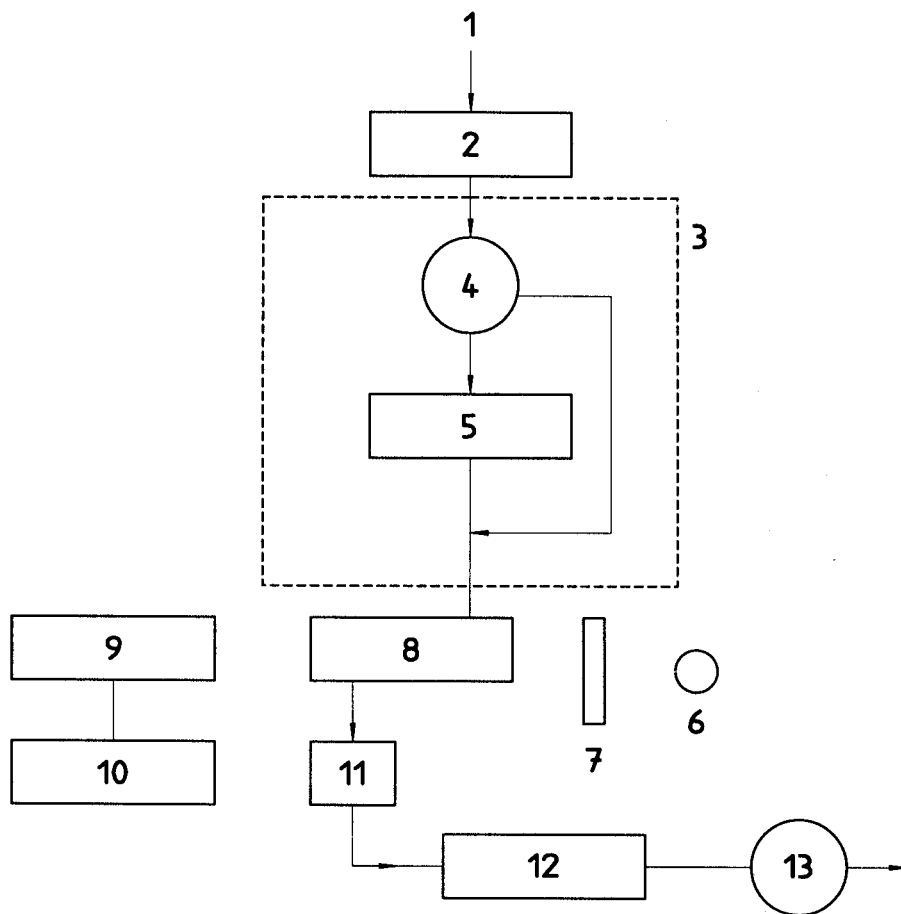
e) **Bơm không khí**, đặt ở vị trí cuối của hệ thống (xem hình 1) để kéo mẫu khí qua máy; có khả năng duy trì tốc độ dòng khí vài lít trên phút.

f) **Thiết bị điều chỉnh dòng không khí**, đặt ngay trước bơm không khí sao cho dòng khí qua máy phân tích có thể định trước.

g) **Lưu lượng kế dòng không khí**, đặt sau cuvet UV (xem hình 1) để đo lưu lượng mẫu khí trong máy; có thể đo lưu lượng dòng không khí vài lít trên phút.

h) **Thiết bị đo nhiệt độ**, có thể đo nhiệt độ của mẫu khí trong cuvet với độ chính xác $\pm 0,5$ °C.

i) **Thiết bị đo áp suất**, có thể đo áp suất của mẫu khí trong cuvet với độ chính xác $\pm 0,2$ kPa.



- | | |
|---|---------------------------------|
| 1 Đầu vào của không khí | 8 Cuvet UV |
| 2 Cái lọc bụi | 9 Detector UV |
| 3 Bộ phận chỉ dành cho máy phân tích ôzôn bằng UV | 10 Mạch điện tử xử lý tín hiệu |
| 4 Van chỉnh hướng | 11 Lưu lượng kế dòng khí |
| 5 Bộ chuyển đổi ôzôn | 12 Thiết bị điều chỉnh dòng khí |
| 6 Đèn UV | 13 Bơm |
| 7 Bộ phận quang học | |

Hình 1- Sơ đồ nguyên lý của hệ thống máy trắc quang UV điển hình

5.2 Thiết bị để hiệu chuẩn theo qui trình chuẩn đầu

Sơ đồ giản lược của một hệ thống hiệu chuẩn ôzôn được nêu ra ở hình 2, gồm những bộ phận sau

Chú thích - Một hệ thống tương đương, dùng đường khí zero phụ, từ cùng nguồn khí zero, đi vòng qua bộ phận tạo ôzôn để chuyển khí zero hoặc không khí có ôzôn vào ống dẫn hoặc trực tiếp vào máy trắc quang UV. Máy cần thêm đường dẫn khí trợ với ôzôn, các điểm nối và các van.

a) **Máy trắc quang chuẩn đầu UV dùng để hiệu chuẩn**, chỉ dùng cho mục đích chuẩn đầu và giữ gìn cẩn thận trong những điều kiện ổn định của phòng thí nghiệm.

Giống như máy trắc quang UV của máy phân tích không khí xung quanh, thiết bị này gồm đèn thủy ngân áp suất thấp, cuvet đơn hoặc đôi, detector và mạch điện tử xử lý tín hiệu. Để tránh sinh ra ôzôn trong cuvet, một cửa sổ thủy tinh giàu silic (hoặc tương đương) được đặt giữa đèn cực tím và cuvet để ngăn tia có bước sóng 185 nm (nó chuyển hoá oxy thành ôzôn) và chỉ cho tia có bước sóng 253,7 nm đi qua. Detector có khả năng đo độ truyền qua cuvet của tia có bước sóng 253,7 nm, và chỉ đo ít hơn 5 % các tia khác (diot cesi telurua đạt yêu cầu này). Chiều dài của cuvet cần biết với độ chính xác cao hơn $\pm 0,5$ % và cuvet được thiết kế để lượng ôzôn bị mất nhỏ nhất. Cần đo được nhiệt độ và áp suất khí trong cuvet [xem 5.2 g) và 5.2 h)]. Hình 1 trình bày một sơ đồ giản lược của hệ thống máy trắc quang UV không có bộ chuyển đổi lọc ôzôn và van chỉnh hướng.

b) **Máy tạo ôzôn**, để tạo ra nồng độ ôzôn ổn định, được đo bằng máy trắc quang chuẩn đầu UV được mô tả trong 5.2 a).

Máy tạo ôzôn có khả năng tạo ôzôn có nồng độ nằm trong khoảng yêu cầu trong suốt thời gian hiệu chuẩn máy. Nếu không có máy tạo ôzôn có nồng độ thay đổi được thì phải pha loãng ôzôn với khí không (xem 4.3) và phải lắp một buồng trộn lẫn ở trước ống dẫn ra.

c) **Thiết bị điều chỉnh dòng không khí**, có khả năng duy trì dòng không khí đều đặn trong suốt thời kỳ hiệu chuẩn máy.

d) **Lưu lượng kế dòng không khí**, có khả năng đo dòng không khí theo yêu cầu.

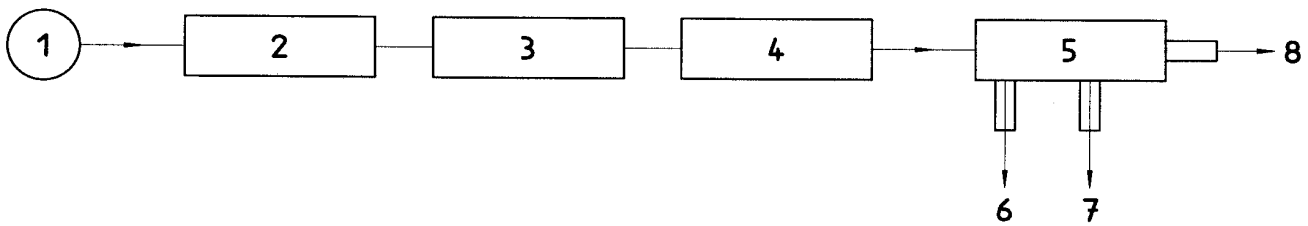
Chú thích - Dòng không khí không được dùng trong tính toán mà chỉ để đạt được nồng độ danh định yêu cầu trong qui trình hiệu chuẩn máy.

e) **Bơm không khí (hút)**, để hút mẫu qua cuvet. Nên dùng lưu lượng dòng danh định là 2 l/min.

f) **Ống dẫn ra**, làm bằng vật liệu trơ với ôzôn như thủy tinh bosilicat hoặc polyme flocacbon. Ống dẫn này cần có đường kính đủ lớn và được thông khí để bảo đảm cân bằng áp suất giữa bên trong và bên ngoài. Lỗ thông khí phải ở chỗ tránh được không khí bên ngoài lọt vào.

g) **Thiết bị đo nhiệt độ**, đo được nhiệt độ trong cuvet, độ chính xác $\pm 0,5$ °C.

h) **Thiết bị đo áp suất**, đo được áp suất trong cuvet, chính xác đến $\pm 0,2$ kPa.



- | | |
|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 Khí không | 5 Ống dẫn ra |
| 2 Thiết bị điều chỉnh dòng khí | 6 Vào máy trắc quang hiệu chuẩn UV |
| 3 Lưu lượng kế dòng khí | 7 Vào máy phân tích để hiệu chuẩn |
| 4 Máy tạo ôzôn | 8 Lỗ thông hơi |

Hình 2 - Sơ đồ nguyên lý của hệ thống dòng hiệu chuẩn ôzôn điển hình để sử dụng với máy trắc quang UV

6 Cách tiến hành

6.1 Vận hành máy phân tích ôzôn của không khí xung quanh

Lắp máy ở vị trí thích hợp. Hạn chế ảnh hưởng của nhiệt độ phòng đến thiết bị. Theo hướng dẫn của hãng sản xuất điều chỉnh các thông số vận hành gồm cả cường độ nguồn UV, lưu lượng mẫu và nếu cần thì điều chỉnh nhiệt độ, áp suất trong máy. Kiểm tra mọi chức năng của máy theo sổ tay hướng dẫn của nhà sản xuất. Dẫn mẫu không khí vào máy và ghi nồng độ ôzôn bằng thiết bị ghi phù hợp (thí dụ bộ ghi, hệ thống nhận số liệu điện tử v.v...)

Trong khi vận hành máy liên tục, kiểm tra điểm "không" của máy, khẩu độ và các thông số vận hành ít nhất một tuần một lần. Điều đó là cần thiết để phát hiện độ ổn định của máy hoặc hiệu suất lọc ôzôn. Nên hiệu chuẩn lại máy cứ 3 tháng đến 4 tháng một lần.

6.2 Hiệu chuẩn máy phân tích ôzôn của không khí xung quanh

6.2.1 Nguyên lý

Sơ đồ nguyên lý của một hệ thống hiệu chuẩn cho ở hình 2. Những nồng độ ôzôn khác nhau trong không khí được sinh ra và đo chính xác bằng máy trắc quang chuẩn đầu UV. Hỗn hợp khí hiệu chuẩn ôzôn này đồng thời được đưa vào máy phân tích qua ống dẫn chung. Kết quả của máy phân tích được vẽ thành đồ thị theo nồng độ ôzôn đã đo được bằng máy trắc quang chuẩn đầu UV. Hoặc có thể dùng qui trình chuẩn thứ (thường gọi là chuyển chuẩn) để hiệu chuẩn lại máy trắc quang chuẩn đầu UV và sau đó dùng để hiệu chuẩn máy phân tích không khí xung quanh ở điểm lấy mẫu.

Chú thích - Chi tiết về nguyên lý vận hành máy trắc quang UV xem [4].

6.2.2 Qui trình hiệu chuẩn dùng máy trắc quang chuẩn đầu UV

Qui trình hiệu chuẩn theo các bước sau. Trong qui trình này, vận hành máy phân tích ôzôn của không khí xung quanh ở lưu lượng khí và nhiệt độ bình thường. Qui trình hiệu chuẩn gồm đo dùng khí zero (xem 4.3) và đo ít nhất 5 nồng độ ôzôn [dùng thiết bị tạo ôzôn được mô tả ở 5.2 b)] trải đều trên khoảng nghiên cứu. Với mọi hiệu chuẩn, lưu lượng khí vào ống dẫn cần dư ít nhất 20 % dòng yêu cầu của thiết bị đo gắn với ống dẫn và thông ở áp suất khí quyển.

Thực hiện các bước sau để hiệu chuẩn:

- a) lắp máy như ở hình 2; với máy phân tích ôzôn có điều chỉnh nhiệt độ và áp suất tự động; cần bảo đảm mạch điện hoạt động đúng;
- b) dẫn khí zero vào ống dẫn; nếu cần thì chỉnh lại điểm zero của máy phân tích để có số đọc bằng hoặc gần bằng zero. Đó chính là điểm zero của máy;
- c) ghi giá trị ra của máy phân tích ôzôn và máy trắc quang chuẩn đầu UV; với máy phân tích và máy trắc quang ôzôn không điều chỉnh nhiệt độ và áp suất thì đo và ghi nhiệt độ và áp suất cuvet (thường đo ở chỗ ra của cuvet);
- d) điều chỉnh máy tạo ôzôn để đạt nồng độ ôzôn cao nhất theo yêu cầu; ghi mọi giá trị như ở bước c); tính nồng độ ôzôn theo công thức (3) ở 7.1; nếu cần thì điều chỉnh lại máy phân tích để đọc gần bằng hoặc bằng nồng độ ôzôn tính từ công thức (3), và nếu các khẩu độ và điểm không là phụ thuộc lẫn nhau thì lặp lại các bước từ b) đến d);
- e) tạo ôzôn và đo theo bước d) ít nhất 4 nồng độ ôzôn trên khoảng nghiên cứu; hoặc máy tạo ôzôn giữ không đổi ở cường độ cao nhất và thay đổi dòng khí không để đạt được cùng mục đích;
- f) vẽ đường chuẩn ôzôn ở máy phân tích theo nồng độ ôzôn tính toán ở nhiệt độ và áp suất đã chọn;
- g) xác định hàm chuẩn tuyến tính của máy phân tích ôzôn bằng phép phân tích hồi qui tuyến tính và cho biết độ dốc (ví dụ, tính bằng đơn vị microgam trên mét khối trên vôn), vị trí cắt trục hoành và sai số.

Chú thích 1 - Lặp lại hiệu chuẩn này để xác định độ chính xác của phép hiệu chuẩn là tùy chọn.

Chú thích 2 - Một lượng nhỏ ôzôn có thể bị mất do tiếp xúc với bề mặt trong của cuvet của máy trắc quang chuẩn đầu UV. Do đó, để thật chính xác, cần xác định lượng mất này và sử dụng để hiệu chỉnh nồng độ tính toán (xem [4] và [7]).

Chú thích 3 - Nếu độ dốc đường chuẩn xác định ở bước g) không phù hợp với tính năng của máy thì phải nghiên cứu nguyên nhân và sửa chữa.

6.2.3 Hiệu chuẩn dùng qui trình chuẩn thứ

Dùng qui trình chuẩn thứ nếu như qui trình chuẩn đầu không làm được, như ở điểm lấy mẫu. Khi dùng qui trình chuẩn thứ cần thay đổi qui trình hiệu chuẩn theo 6.2.2 (xem [4], [5] và [6] để biết chi tiết về qui trình chuẩn thứ).

Qui trình chuẩn thứ cần đáp ứng những yêu cầu sau:

- cần phải hiệu chuẩn máy trắc quang chuẩn đầu UV ít nhất mỗi năm một lần;
- độ chính xác của qui trình cần phải được xác định bằng máy trắc quang chuẩn đầu UV và chỉ được sai khác $\pm 5\%$ với các lần hiệu chuẩn liên tiếp theo qui trình chuẩn đầu.

Chú thích 1- Qui trình chuẩn thứ nên dùng máy trắc quang chuẩn thứ UV thứ hai (loại xách tay) với khí zero và nguồn riêng của nó (xem [7] và [8]). Trong qui trình chuẩn thứ có thể chuẩn độ pha khí nitơ oxit bằng ôzôn hoặc ngược lại (chi tiết xem [5], [6] và [9]).

Chú thích 2- Có những phòng thí nghiệm dựa trên qui trình chuẩn thứ để hiệu chuẩn là kém chính xác và kém đúng hơn theo qui trình chuẩn đầu (thí dụ xem [6], [10] và [11]). Đó là:

- phương pháp thiosunfat-kali bromua-kali iodua trong đệm trung tính (KIBRT);
- phương pháp kali iodua trong đệm axit boric (BAKI);
- phương pháp kali bromua-kali iodua trong đệm trung tính (KIBR);
- dùng máy tạo ôzôn ổn định với đầu ra thay đổi.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Nồng độ ôzôn hiệu chuẩn

Dùng các thông số đo được của máy trắc quang chuẩn đầu UV, tính nồng độ ôzôn trong ống dẫn ra ở điều kiện quy chiếu (T_{ref} °C và 101,25 kPa) theo công thức sau:

$$C_{ref} = \frac{-101,25}{P} \times \frac{(T + 273,15)}{(T_{ref} + 273,15)} \times \frac{\ln(I/I_0)}{1,44 \times 10^{-5}} \times \frac{-1}{d}$$

trong đó -

C_{ref} là nồng độ ôzôn hiệu chuẩn ở điều kiện quy chiếu, tính bằng microgam trên mét khối;

d là chiều dài cuvet, tính bằng mét;

I/I_0 là độ truyền qua của mẫu ôzôn, là tỷ số giữa cường độ sáng vào detector khi trong cuvet có mẫu khí và cường độ sáng khi cuvet chứa mẫu khí zero ôzôn.

P áp suất cuvet, tính bằng kilopascal;

T nhiệt độ cuvet, tính bằng độ Celcius,

T_{ref} là nhiệt độ quy chiếu, tính bằng độ Celcius.

Chú thích - Để tính theo thể tích ôzôn hoặc tỉ lệ trộn, xem 7.2.

7.2 Nồng độ ôzôn của không khí xung quanh

Chuyển đổi số liệu đọc được trên máy phân tích thành nồng độ ôzôn bằng hàm chuẩn tuyến tính phù hợp [xác định ở bước g) của 6.2.2]. Báo cáo kết quả nồng độ ôzôn theo microgam trên mét khối ở điều kiện qui chiếu đã chọn hoặc theo phần thể tích. Ở điều kiện 101,3 kPa, theo thể tích ôzôn $1,0 \times 10^{-6}$ là tương đương với $2141 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ôzôn ở 0°C ; $1995 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ôzôn ở 20°C và $1962 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ôzôn ở 25°C .

7.3 Độ lặp lại

Độ lặp lại phải nhỏ hơn 5% (với xác suất 95 %) đối với việc tạo và đo trắc quang UV của khí quyển hiệu chuẩn ôzôn. Cũng áp dụng tương tự cho qui trình chuẩn thứ.

Chú thích - Các nghiên cứu đã chứng tỏ rằng độ chính xác của qui trình hiệu chuẩn ôzôn trắc quang UV có thể là $\pm 1\%$ hoặc $\pm 1 \times 10^{-9}$ khi biểu diễn dưới dạng theo thể tích nếu cẩn thận khi vận hành hệ thống. Mặc dù có vài yếu tố liên quan đến máy phân tích không khí xung quanh và hệ thống hiệu chuẩn, nhưng hi vọng rằng độ lặp lại khi phân tích ôzôn trong không khí sẽ nằm trong khoảng $\pm 3,5\%$ (xem [11]).

7.4 Độ đúng

Độ đúng của phương pháp được ước tính là tốt hơn $\pm 4\%$ của nồng độ đo được.

Chú thích - Độ đúng của phương pháp trắc quang UV ôzôn trong không khí xung quanh sẽ phụ thuộc vào độ đúng của qui trình chuẩn. Độ đúng của qui trình trắc quang chuẩn đầu UV phụ thuộc vào độ đúng của hệ số hấp thụ ($\pm 1,5\%$) và phép đo độ truyền qua, phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, sự mất ôzôn (xem[3]). Khi dùng qui trình chuẩn thứ, nếu không đúng là do cách tiến hành.

8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải gồm những thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) tài liệu hoặc phương pháp hiệu chuẩn máy trắc quang, người thao tác;
- c) số liệu và kết quả của phép hiệu chuẩn (xem điều 7);
- d) mọi điều đặc biệt xảy ra khi hiệu chuẩn.

Phụ lục A

(tham khảo)

Một vài hóa chất cản trở trực quang UV phân tích ôzôn

Chất cản trở (theo thể tích 1×10^{-6})	Mức gây cản trở (% nồng độ)	Tài liệu tham khảo
Styren	20	12
trans β - Metylstyren	>100	12
Benzadehyd	5	12
<i>o</i> -cresol	12	12
Nitrocresol	100	12

Chú thích - Ở [12] không thông báo mức gây cản trở theo thể tích 1×10^{-6} với các chất sau: toluen, peroxyacetyl nitrat, biacetyl, peroxybenzoyl nitrat, metyl nitrat, n-proyl nitrat, n-butyl nitrat, metanthiol, metyl sunfua và etyl sunfua. Gần đây nhất, một nghiên cứu khác nhau (xem [13]) đã thấy rằng phân tích UV cho kết quả tương đương với nồng độ ôzôn $0,1 \times 10^{-6}$ theo thể tích khi nồng độ toluen là 1×10^{-6} theo thể tích.

Phụ lục B

(tham khảo)

Hiệu chỉnh nitơ oxit của không khí xung quanh

Để hiệu chỉnh hiệu ứng của phản ứng của ôzôn với nitơ oxit trong đường lấy mẫu, nồng độ ôzôn ở đầu vào của đường lấy mẫu có thể tính theo công thức:

$$C = \frac{b[O_3]}{[O_3] - [NO] \exp(bkt)}$$

trong đó

C là nồng độ ôzôn tính theo thể tích ở đầu vào đường lấy mẫu;

t là thời gian lưu trong đường lấy mẫu, tính bằng giây;

k là hằng số tốc độ của phản ứng giữa O_3 và NO ở 25 °C,

$$k = 0,443 \times 10^6 \text{ s}^{-1};$$

$[O_3]$ và $[NO]$ là phần thể tích của ôzôn và nitơ oxit đo được sau thời gian t giây ở trong đường lấy mẫu;

$$b = [O_3] - [NO]; \text{ và } b \neq .0$$

Phụ lục C

(tham khảo)

Đặc tính của máy trắc quang UV phân tích ôzôn

Đặc tính trình bày dưới đây là thông tin chung không áp dụng cho từng máy:

- khoảng động: 0,002 mg/m³ đến 2 mg/m³
- giới hạn phát hiện dưới: 2 µg/m³
- thời gian trễ: 20 s
- thời gian tăng (thời gian giảm): 15 s
- trôi điểm zero: ± 2 µg/m³ một tuần
- trôi thang đo: < 0,5 % một tuần
- độ lặp lại : ± 2 µg/m³
- thời gian hoạt động không kiểm chuẩn: 7 d
- tốc độ dòng mẫu: 1 l/min đến 2 l/min
- giới hạn nhiệt độ vận hành: 0 °C đến 45 °C
- thời gian làm nóng máy: 2 h

Tài liệu tham khảo

- [1] C.P. MEYER, C.M. ELSWORTH and I.E. GALBALLY, Water vapor interference in the measurement of ozone in ambient air by ultraviolet absorption, Rev. Sci. Instrum., 62 (1), 223 (1991).
- [2] ISO 10313, Air quality - Determination of ozone in ambient air- Chemiluminescence method.
- [3] DAUMONT, D., J. BRION, J. CHARBONNIER and J. MALICET, Ozone UV Spectroscopy I: Absorption CrossSections at Room Temperature, J. Atmos. Chem., 15,145 (1992).
- [4] Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors, Report EPA-600/4-79-057, September 1979, United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C. 27711, USA. [5] Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analysers for Ozone, Report EPA-600/4-79-056, September 1979, United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C. 27711, USA.
- [6] Standard Practices for Calibration of Ozone Monitors Using Transfer Standards, American Society for Testing and Materials, ASTM Standard: D 5011-92 (1992).
- [7] Standard Practice for Calibration of Ozone Monitors and Certification of Ozone Transfer Standards Using Ultraviolet Photometry, American Society for Testing and Materials, ASTM Standard: D 5110-90 (1991).
- [8] Verein Deutscher Ingenieure, Messen der Ozonkonzentration Direktes UV-photometrisches Verfahren (Basisverfahren), VDI 2468, Blatt 6, (1979).
- [9] AFNOR (Association française de normalisation), Dosage de (ozone dans l'air - Methode par absorption UV, X43-024 (1986).
- [10] Verein Deutscher Ingenieure, Messen der Ozon- and Peroxid- Konzentrationen: Manuelles photometrisches Verfahren Kallumlodid-Methode (Basisverfahren), VDI 2468, Blatt 1, (1978).
- [11] Evaluation of Ozone Calibration Procedures, Report EPA-600/S4-80-050, February 1981, United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C. 27711, USA.
- [12] D. GROSJEAN and J. HARRISON, Response of Chemiluminescence NOX Analysers and Ultraviolet Ozone Analysers to Organic Air Pollutants, Envir. Sci. Technol, 19, 862 (1985).
- [13] T. KLEINDIENST, E.E. HUDGENS, D.F. SMITH, F.F. MCELROY and J.J. BUFALINI, Comparison of Chemiluminescence and Ultraviolet Ozone Monitor Responses in the Presence of Humidity and Photochemical Pollutants, J. Air Waste Manage. Assoc., 43, 213 (1993).
- [14] ISO 4226, Air quality- General aspects - Units of measurement.
- [15] ISO 6879, Air quality - Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods.
-