

TCVN 6501 : 1999

ISO 10849 : 1996

**SỰ PHÁT THẢI NGUỒN TĨNH –
XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ KHỐI LƯỢNG CỦA CÁC OXIT NITƠ –
ĐẶC TÍNH CỦA CÁC HỆ THỐNG ĐO TỰ ĐỘNG**

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Performance characteristics of automated measuring systems

HÀ NỘI – 1999

Lời nói đầu

TCVN 6501 : 1999 hoàn toàn tương đương với ISO 10849 : 1996.

TCVN 6501 : 1999 do Ban kỹ thuật TCVN/TC 146 – Chất lượng không khí biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Sự phát thải của nguồn tĩnh – Xác định nồng độ khối lượng của các oxit nitơ – Đặc tính của các hệ thống đo tự động

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Performance characteristics of automated measuring systems

1 Phạm vi

Tiêu chuẩn này quy định cấu trúc cơ bản và các đặc tính quan trọng nhất của các hệ thống tự động đo các nitơ oxit được sử dụng cho nguồn phát thải tĩnh, ví dụ như các nhà máy đốt nhiên liệu. Các quy trình để xác định đặc tính của hệ thống cũng được quy định. Hơn nữa, nó mô tả các phương pháp và thiết bị xác định NO hoặc NO_x (NO + NO₂) trong khí ống khói bao gồm hệ thống lấy mẫu và hệ thống điều hoà mẫu khí. Dinitro monoxit (N₂O) không được xác định theo phương pháp được mô tả trong tiêu chuẩn này. Các đặc tính được nêu đề cập đến một hệ thống đo hoàn thiện từ khâu lấy mẫu đến máy phân tích.

Tiêu chuẩn này mô tả các hệ thống hút và không hút mẫu nối với một loạt các thiết bị phân tích được sử dụng theo các nguyên lý sau, ví dụ :

- huỳnh quang hoá học;
- phổ hồng ngoại không phân tán;
- phổ tử ngoại không phân tán;
- phổ hấp thụ quang học vi sai.

Chú thích 1 – Các thiết bị sử dụng các kỹ thuật đã mô tả đáp ứng được các yêu cầu tiêu chuẩn này, là có sẵn trên thị trường.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 6500 : 1999/ISO 6879 : 1995, Chất lượng không khí – Đặc tính và các khái niệm liên quan đối với các phương pháp đo chất lượng không khí;

TCVN 6138 : 1996 (ISO 7996 : 1985), Không khí xung quanh – Xác định nồng độ khối lượng của các nitơ oxit – Phương pháp phát quang hoá học;

TCVN 6501 : 1999

TCVN 5977 : 1995 (ISO 9096 : 1992), Sự phát thải của nguồn tĩnh – Xác định nồng độ và lưu lượng bụi trong các ống dẫn khí – Phương pháp khối lượng thủ công;

ISO 9169 : 1994, Chất lượng không khí – Xác định các đặc tính của các phương pháp đo;

TCVN 6192 : 1996 (ISO 10396 : 1993), Sự phát thải của nguồn tĩnh – Lấy mẫu để xác định tự động nồng độ khí.

3 Định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các định nghĩa sau :

3.1 Hệ thống đo tự động (AMS) : Hệ thống có thể được gắn với ống khói để đo và ghi liên tục nồng độ khối lượng của nitơ oxit đi qua ống khói.

3.2 Máy phân tích : Bộ phận phân tích trong một hệ thống đo tự động theo phương pháp hút mẫu.

3.3 Hệ thống đo tự động được kiểm định : Hệ thống đo tự động (AMS) được kiểm định trước theo tiêu chuẩn này.

3.4 Khí hiệu chuẩn : Khí có thành phần đã biết, đáng tin cậy và ổn định có thể dùng để kiểm tra kết quả đo của một AMS và phải được dùng để hiệu chuẩn AMS.

3.5 Các phép đo so sánh : Các phép đo được thực hiện trong cùng một ống khói trong cùng một mặt phẳng lấy mẫu và trong cùng khoảng thời gian tiến hành, bằng AMS đang thử nghiệm và bằng phương pháp so sánh cho ra các cặp giá trị đo.

3.6 Phương pháp so sánh : Phương pháp thử nghiệm được xác định rõ ý nghĩa cho các phép đo so sánh khí thải nguồn tĩnh chứa các nitơ oxit. Điều này có thể là một phương pháp thủ công hoặc một AMS đã được hiệu chuẩn theo tiêu chuẩn này, với một nguyên lý đo khác.

Chú thích 2 – Phương pháp naphthylethylendiamin (NEDA) theo ISO 11564, được chứng minh là một phương pháp thủ công phù hợp. Các tiêu chuẩn nào còn có hiệu lực với các đặc tính đã biết (độ lệch chuẩn, giới hạn phát hiện dưới, ảnh hưởng của các chất cản trở) thì có thể được áp dụng.

3.7 Độ lệch chuẩn s_A : Mức độ chính xác làm việc của AMS.

Độ lệch chuẩn S_A thu được từ sự chênh lệch giữa các cặp giá trị các nitơ oxit được đo bằng AMS đang thử nghiệm và bằng phương pháp so sánh, trên cơ sở của một số đủ lớn của những lần đo so sánh theo chu kỳ hoạt động tự động không có bảo dưỡng (xem phụ lục A).

s_C : độ lệch chuẩn của phương pháp so sánh;

s_D : Độ lệch chuẩn của các giá trị đã phân thành cặp;

s_x : Độ lệch chuẩn của tín hiệu mẫu trắng (blank).

Chú thích –

3) Không thể xác định một cách trực tiếp độ lệch chuẩn, s_A , của một AMS trong điều kiện làm việc có thể lặp lại hoặc trong phòng thí nghiệm vì :

- các hỗn hợp khí hiệu chuẩn có trên thị trường chứa nitơ monoxit không có đủ tính chất của khí thải thực tế và không bao hàm toàn bộ các ảnh hưởng có thể có;
- nồng độ khối lượng của các nitơ oxit trong khí thải thường thay đổi theo thời gian;
- không thể duy trì được các tính chất của khí thải có mặt trong ống khí thải khi nó được chuyển vào bình chứa mẫu.

Vì thế, việc đánh giá độ lệch chuẩn, s_A , được thực hiện bằng sự so sánh với một phương pháp thủ công độc lập hoặc một máy phân tích với nguyên tắc phát hiện khác nhau.

Ứng dụng các phương pháp so sánh kết hợp với việc kiểm tra đối với các sai số hệ thống đảm bảo một độ chính xác mong muốn của hệ thống đo tự động.

4) Độ lệch chuẩn, s_A , là mức độ chính xác làm việc trong các điều kiện tại chỗ. Do vậy, nó chứa cả những sai số ngẫu nhiên, ảnh hưởng của các chất cản trở, ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ và sự trôi khỏi điểm không và thang đo, bởi vì trong thực tế chúng không thể loại bỏ được.

Độ lệch chuẩn, s_A , là giá trị giới hạn trên đối với AMS. Các sai số hệ thống đã biết của các giá trị đo được của phương pháp so sánh độc lập phải được tính đến.

5) Quy trình này thuận tiện cho việc tìm độ chính xác của kết quả đo của phương pháp đo tự động cũng như độ lệch chuẩn, s_C , của các giá trị đo được của phương pháp đo so sánh nhỏ hơn đáng kể so với độ lệch chuẩn s_D của sự khác nhau trong các cặp giá trị đã đo.

Nếu AMS đang được nghiên cứu có độ lệch chuẩn, s_A , chắc chắn nhỏ hơn so với phương pháp so sánh S_C , thì phương pháp trên có thể vẫn được sử dụng mặc dù giá trị s_A có độ không đảm bảo rộng. Nếu độ không đảm bảo ở S_C không được biết và do đó giới hạn của s_A không được xác lập, thì giá trị của S_A có thể được sử dụng như một đánh giá định tính hơn là đánh giá định lượng đặc tính của AMS.

3.8 Ống khói : Là phần cuối của đường ống dẫn khí ra của một quá trình dùng để phân tán những khí còn dư lại của quá trình.

3.9 Nồng độ khối lượng : Nồng độ của một chất trong khí thải phát ra được tính bằng miligam trên mét khối.

Chú thích 6 – Nồng độ của các nitơ oxit có thể được tính bằng ppm hoặc miligam NO trên mét khối hoặc miligam NO₂ trên mét khối.

$$\text{NO} : 1\text{ppm (V/V)} = 1,34\text{mg/m}^3$$

$$\text{NO}_2 : 1\text{ppm (V/V)} = 2,05\text{mg/m}^3.$$

Nồng độ phải qui đổi về điều kiện không khí tiêu chuẩn (273°K, 101,3kPa) và khí khô.

Tùy thuộc vào các quy định quốc gia, các nồng độ cần phải quy theo nồng độ của oxi hoặc cacbondioxit đã được qui định.

Trong tiêu chuẩn này toàn bộ nồng độ của các nitơ oxit được tính theo miligam NO₂ trên mét khối.

3.10 Sự phát thải nguồn tĩnh

TCVN 6501 : 1999

Những khí được phát ra từ một quá trình hoặc nhà máy cố định và được dẫn đến ống khói để phân tán vào khí quyển.

3.11 Đường chuẩn

Là đường biểu diễn sự phụ thuộc của tín hiệu đo được vào một khí hiệu chuẩn đã cho.

3.12 Chu kỳ vận hành tự động không có bảo dưỡng

Khoảng thời gian cực đại chấp nhận được mà các đặc tính sẽ duy trì trong phạm vi đã được xác định mà không có sự tác động bên ngoài, ví dụ như nạp đầy trở lại, hiệu chuẩn, điều chỉnh (xem TCVN 6500 : 1999/ISO 6879).

Chú thích 7 – Để lắp đặt một hệ thống monitoring dài hạn, đòi hỏi một thời gian quan trắc không có sự bảo dưỡng tối thiểu là 7 ngày.

3.13 Sự hiệu chuẩn

Đặt và kiểm tra AMS trước khi xác định các đặc tính hoặc trước khi bắt đầu thực hiện bất kỳ một phép đo nitơ oxit NO_x nào. Các bước cụ thể hơn trong việc hiệu chuẩn một AMS, tương tự như các phép đo so sánh, có thể thực hiện theo các quy định của từng nước.

4 Nguyên lý

Đối với những hệ thống phải hút mẫu, một mẫu đại diện của khí được lấy từ ống khói bằng một đầu dò lấy mẫu và được chuyển đến máy phân tích qua đường dẫn mẫu và hệ thống điều hoà khí mẫu.

Những hệ thống không hút mẫu thì không cần phải vận chuyển bất kỳ một lượng mẫu nào ra khỏi ống khói. Để lắp đặt các hệ thống này, phải chọn một vị trí đại diện trong ống khói. Các hệ thống đo khí thải tại chỗ có thể lấy mẫu một phần lớn hơn của dòng khí ống khói.

Những giá trị từ máy phân tích được ghi lại và/hoặc được lưu giữ bằng phương tiện xử lý dữ liệu điện tử.

Những hệ thống được mô tả ở đây chủ yếu chỉ để đo nitơ monoxit. Nếu như, với những hệ thống này, hàm lượng của nitơ dioxit hoặc là tổng lượng các nitơ oxit ($\text{NO} + \text{NO}_2$) muốn được xác định, thì phải dùng một lò chuyển hoá để khử nitơ dioxit thành nitơ monoxit. Lò chuyển hoá này có thể là một bộ phận riêng rẽ ngoài thiết bị hoặc nằm trong máy phân tích NO.

Cũng có những hệ thống, chủ yếu dùng kỹ thuật cực tím, có thể quan trắc nitơ dioxit một cách trực tiếp. Những hệ thống này, phần lớn được kết hợp với các máy phân tích NO.

Trong hầu hết các trường hợp, người ta cho rằng chỉ có nitơ monoxit là phải được đo, bởi vì hàm lượng NO_2 không đáng kể. Tuy nhiên, trong một số trường hợp nitơ dioxit có thể xuất hiện lượng lớn và phải được tính đến, hoặc là bằng cách đo trực tiếp hoặc là bằng cách sử dụng lò chuyển. Việc lấy mẫu vì thế sẽ khó khăn, chủ yếu là do tính phản ứng cao của nitơ dioxit.

5 Mô tả thiết bị đo

5.1 Lấy mẫu và hệ thống điều hoà khí mẫu cho các hệ thống phải hút mẫu.

5.1.1 Khái quát

Mô tả chi tiết hơn về lấy mẫu và các hệ thống điều hoà khí mẫu cho phương pháp phải hút mẫu, được cho trong TCVN 6192 : 1996/ISO 10396.

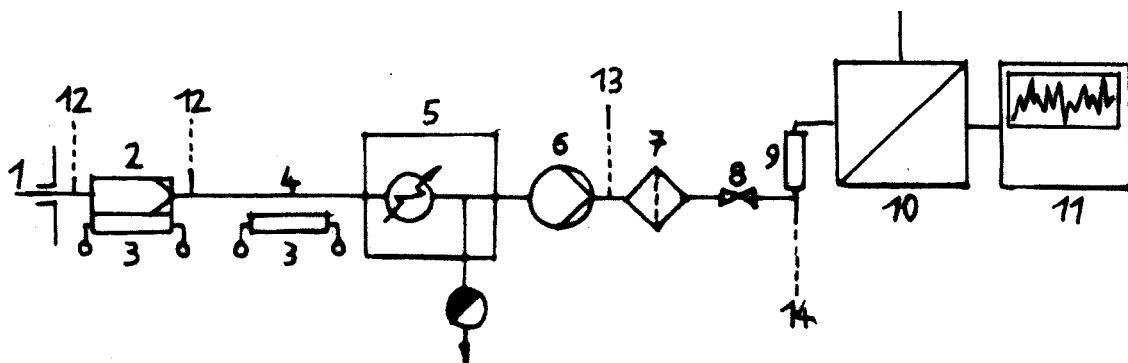
Hình 1a) đưa ra một sơ đồ bố trí điển hình của một hệ thống đo hoàn chỉnh cho NO. Hệ thống này phù hợp cho việc sử dụng toàn bộ các máy phân tích đã được mô tả ở phần 5.2.

Bổ sung cho việc bố trí này, còn có những hệ thống đo tự động để đo NO_x có làm nóng khí mẫu đến trên các điểm sương của nước và axit (hoặc là điểm sương của những chất có thể ngưng tụ khác) để loại trừ sự mất mát của NO₂. Trong trường hợp này, hệ thống có thể được đơn giản hoá. Điều quan trọng là tất cả các bộ phận mang khí mẫu đến thiết bị phân tích cũng phải được làm nóng đến trên điểm sương của nước và axit.

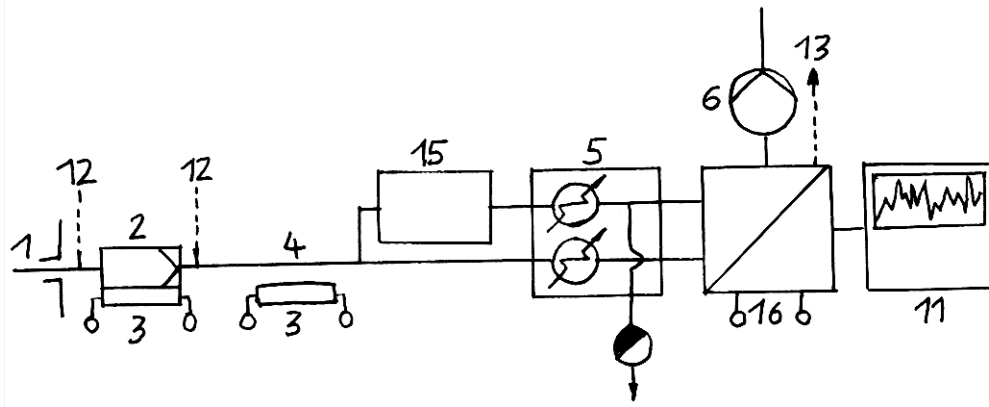
Trong trường hợp khi mà trong khí mẫu có những lượng NO₂ cao hơn thì việc sử dụng một thiết bị làm lạnh khí có thể sinh ra sai số đo NO₂ do có tính hoà tan của NO₂ trong nước ngưng tụ và phụ thuộc vào hàm lượng hơi nước trong dòng khí ống khói. Một sự bố trí khả dĩ để tránh sự mất mát NO₂ được trình bày ở hình 1b).

Việc lấy mẫu khí phải là đại diện, nghĩa là vị trí lấy mẫu phải đặc trưng cho toàn bộ đường ống. Tính đại diện của vị trí lấy mẫu cần phải khẳng định bằng cách đo theo mạng phù hợp với các chỉ dẫn đã có trong tiêu chuẩn TCVN 6192 : 1996/ISO 10396. Các điểm lấy mẫu đối với phép đo theo mạng phải được định vị phù hợp với TCVN 5977 : 1995 (ISO 9096). Việc kiểm tra tính đại diện phải được tiến hành trước khi lắp đặt bộ phận đầu tiên của hệ thống đo và phải làm lại trong trường hợp không đảm bảo.

Ví dụ, các bộ phận đã được mô tả trong 5.1.2.1 đến 5.1.2.8 đã được chứng minh là có kết quả cho các phép đo tại các nhà máy đốt khí, đốt dầu và đốt than (cần phải chú ý theo dõi vì tính ăn mòn cao của các khí axit có khả năng ngưng tụ, như HCl, SO₃ hoặc NO₂).



a) Thiết bị đo NO



b) Thiết bị đo NO/NO_x)

Ký hiệu :

- | | |
|--|--|
| 1 Đầu lấy mẫu khí | 9 Dụng cụ đo tốc độ dòng |
| 2 Bộ phận lọc bụi | 10 Máy phân tích NO |
| 3 Bộ phận làm nóng | 11 Máy ghi |
| 4 Đường lấy mẫu (làm nóng nếu cần thiết) | 12 Lối vào của khí “không” và khí chuẩn (nên ưu tiên đặt ở phía trước bộ phận lọc) để kiểm tra hệ thống hoàn thiện |
| 5 Bộ làm lạnh mẫu có bộ tách ngưng tụ | 13 Lối xả khí dư |
| 6 Bơm mẫu | 14 Lối vào của khí “không” và khí chuẩn để kiểm tra máy phân tích |
| 7 Bộ phận lọc | 15 Lò chuyển hoá |
| 8 Van kim | 16 Máy phân tích NO/NO _x |

Hình 1 - Những ví dụ về sự lắp đặt các dụng cụ đo

5.1.2 Các bộ phận

5.1.2.1 Đầu dò lấy mẫu, được chế tạo từ vật liệu chống ăn mòn phù hợp. Đối với nhiệt độ khí cao hơn 220°C thì polytetrafluoroethylen (PTFE) là một vật liệu có thể chấp thuận. ở nhiệt độ cao hơn 250°C, thép không rỉ và những vật liệu khác nào đó có thể làm thay đổi tỉ lệ của NO: NO₂. Trong trường hợp này, đòi hỏi vật liệu là bằng gốm hoặc bằng thủy tinh, nếu như cần phải xác định tỉ lệ. Việc làm lạnh có thể là cần thiết nhằm để duy trì các nồng độ khí trong khí thải của ống khói.

5.1.2.2 Cái lọc, làm bằng gốm hoặc kim loại nung, với kích thước lỗ 10µm. Cái lọc phải được làm nóng trên điểm sương của nước hoặc axit.

5.1.2.3 Đường ống dẫn mẫu, được chế tạo bằng PTFE hoặc bằng thép không rỉ. Những đường ống phải hoạt động 15K trên điểm sương của những chất có khả năng ngưng tụ (thường thì là điểm sương của nước và axit). Đường kính trong của ống phụ thuộc vào lượng khí mẫu cần thiết, tối thiểu là 4mm (phù hợp là từ 4mm đến 8mm).

5.1.2.4 Thiết bị làm lạnh mẫu hoặc làm khô thẩm thấu, để tách hơi nước khỏi khí thải (khí ống khói). Điểm sương phải thấp hơn nhiệt độ môi trường một cách đầy đủ. Nhiệt độ làm lạnh từ 2°C đến 5°C là

thích hợp. Yêu cầu làm lạnh đầy đủ cho thể tích khí đang được lấy làm mẫu và cho lượng hơi nước mà nó chứa.

Việc thiết kế thiết bị làm lạnh khí mẫu phải sao cho việc hấp thụ NO_2 trong khí ngưng tụ được hạn chế tới mức thấp nhất. Điều này bảo đảm là sự mất mát NO_2 đã hoà tan trong khí ngưng tụ mà nó bị dẫn ra khỏi thiết bị làm lạnh mẫu, là tối thiểu.

Việc sử dụng thiết bị làm khô thẩm thấu cũng đảm bảo cho sự mất mát NO_2 là không đáng kể.

4.1.2.5 Bơm lấy mẫu (không bị ăn mòn), với tính năng kỹ thuật của bơm phải sao cho nó có thể cung cấp dòng khí thoả mãn cho máy phân tích đã được ráp nối. Lượng khí mẫu được yêu cầu có thể dao động từ 30l/h đến 500l/h, phụ thuộc vào máy phân tích và thời gian trả lời kết quả đã được ấn định.

5.1.2.6 Cái lọc thứ cấp, để tách bụi tinh, với kích thước lỗ từ $1\mu\text{m}$ đến $2\mu\text{m}$, được chế tạo từ sợi thủy tinh, gốm nung, thép không rỉ hoặc sợi PTFE.

5.1.2.7 Bộ phận kiểm soát dòng và dụng cụ đo lưu lượng, để đặt lưu lượng theo yêu cầu và được chế tạo bằng vật liệu không bị ăn mòn.

5.1.2.8 Lò chuyển hoá NO_2/NO , nếu cần phải đo NO_2 bằng một máy phân tích NO (chỉ có thể kết hợp được với các hệ thống đo phải hút mẫu).

Các kiểu khác của lò chuyển hoá hiện có, ví dụ :

- lò chuyển hoá bằng cacbon;
- lò chuyển hoá bằng cacbon - molybden;
- lò chuyển hoá bằng thép không rỉ;
- lò chuyển hoá nhiệt.

Trong một số trường hợp (ví dụ khi có NH_3 trong khí mẫu) sự cản trở có thể xảy ra phụ thuộc vào nhiệt độ hoạt động của lò chuyển hoá. Trong những trường hợp này, cần phải tính đến mọi khả năng như vậy khi chọn kiểu lò chuyển hoá.

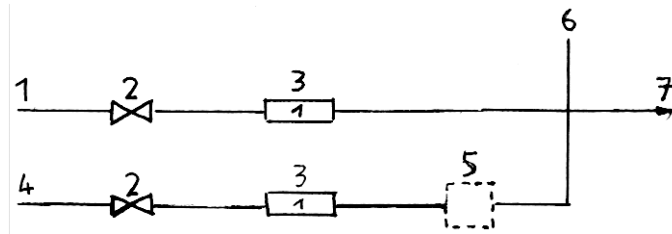
Lò chuyển hoá có thể được phân dòng nhờ một van ba ngã. Nếu khí mẫu đi qua lò chuyển, thì thu được tổng lượng ($\text{NO} + \text{NO}_2$); khi mà khí mẫu phân dòng, thì thu được hàm lượng NO . Lượng NO_2 có thể được tính bằng cách tính hiệu của NO_x và NO .

Lò chuyển hoá phải có hiệu suất lớn hơn 95%, có thể được kiểm tra bằng cách dùng những khí chuẩn NO_2 chứa trong không khí tổng hợp hoặc bằng một lò chuyển đã được kiểm tra hiệu suất. Phương pháp này đã được mô tả chi tiết trong TCVN 6138 : 1996 (ISO 7996) và nó không được thích hợp vì thiết bị phân tích NO bị thiên về sự cản trở bởi ozôn.

Nguyên tắc của một thiết bị kiểm tra hiệu suất được mô tả ở hình 2. Một dòng ổn định của khí chuẩn NO được hỗn hợp với một dòng không khí hoặc oxy ổn định chứa những lượng ozôn khác nhau, ozôn được tạo ra bằng một máy sinh ozôn có thể điều chỉnh được. Ozôn phản ứng với NO để tạo thành NO_2 . Như vậy, tổng lượng nitơ oxit được giữ nguyên ($\text{NO} + \text{NO}_2$), trong khi tỉ lệ ($\text{NO}_2 : \text{NO}$) thay đổi.

TCVN 6501 : 1999

Nếu hiệu suất lò chuyển là lớn hơn 95%, thì tín hiệu của máy phân tích đã được nối với lò chuyển hoá đã kiểm chứng thực tế đã ổn định. Tín hiệu của mỗi nồng độ khác nhau được so với tín hiệu của hỗn hợp khí chỉ chứa NO (với máy sinh ozôn đã tắt). ở mỗi nồng độ ozôn khác nhau, nồng độ của NO và (NO + NO₂) của hỗn hợp khí phải được xác định. N₂O không bị chuyển thành NO. Dinitro pentoxit (N₂O₅) bị chuyển thành NO.



Kí hiệu :

- 1 Khí NO chuẩn
- 2 Van kim
- 3 Dụng cụ đo dòng
- 4 Đường dẫn oxy
- 5 Dụng cụ điều chế O₃ (có thể điều chỉnh được)
- 6 Lối xả khí thừa
- 7 Khí thử cho lò chuyển và máy phân tích.

Hình 2 - Nguyên lý của thiết bị thử hiệu suất đối với lò chuyển hoá NO₂/NO

5.1.3 Pha loãng

Kỹ thuật pha loãng được chọn lựa tùy theo monitoring khí nóng hay làm khô khí mẫu. Khí ống khói được pha loãng với một loại khí không chứa các nitơ oxit.

Tỉ lệ pha loãng phải chọn phù hợp với mục đích của việc đo và tương xứng với khoảng đo của thiết bị phân tích. Nó phải được giữ không đổi trong suốt thời gian thử. Điểm sương của nước phải giảm đến mức làm giảm nguy cơ ngưng tụ ở đường ống dẫn khí. Các giá trị đo được luôn quy về khí ẩm.

Các máy phân tích được sử dụng kết hợp với bộ phận pha loãng có các khoảng đo đặc trưng cho máy phân tích không khí xung quanh (0 mg/m³ đến 1 mg/m³, 5 mg/m³, 10 mg/m³ hoặc 25 mg/m³).

5.2 Nguyên lý đo của máy phân tích

Các ví dụ dưới đây mô tả các nguyên lý đặc trưng có ở các máy phân tích hiện hành. Các đặc tính được mô tả ở điều 6 áp dụng cho tất cả các thiết bị đang hiện hành và cho cả sự phát triển trong tương lai.

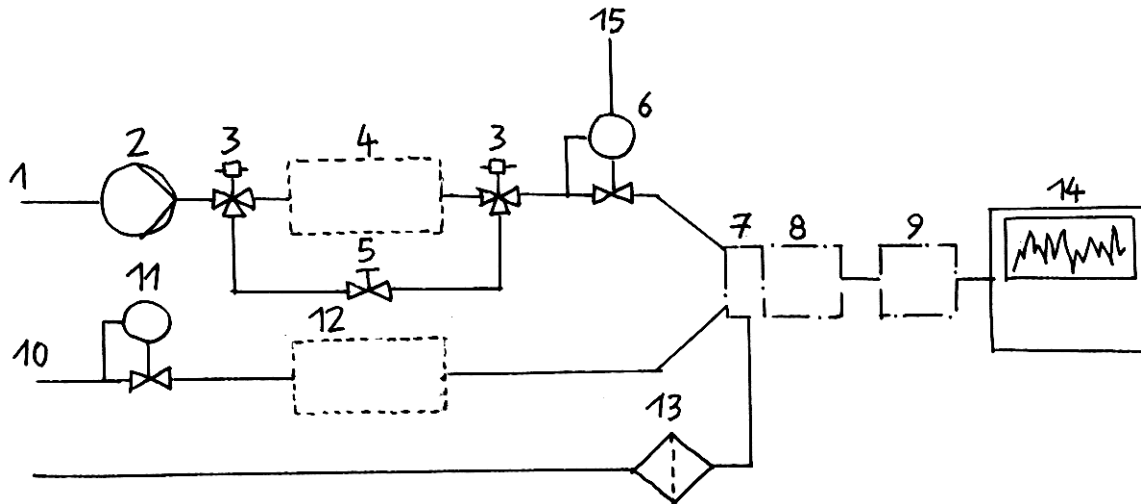
5.2.1 Phương pháp quang hoá

Nguyên lý của phương pháp quang hoá để xác định nồng độ khối lượng của các nitơ oxit trong không khí xung quanh được mô tả ở TCVN 6138 : 1996 (ISO 7996).

Nếu NO phản ứng với ozôn (O_3) thì tạo thành NO_2 . Phần NO_2 này ở trạng thái kích hoạt quang hoá. Khi trở về trạng thái cơ bản, các phân tử NO_2 này có thể bức xạ ánh sáng ở các bước sóng 590 nm đến 3000 nm. Cường độ ánh sáng này phụ thuộc lượng NO và bị ảnh hưởng của áp suất và sự có mặt của các khí khác.

Hình 3 đưa ra sự bố trí cơ bản của một máy phân tích quang hoá.

Có máy phân tích ở áp suất khí quyển và áp suất thấp, phụ thuộc vào áp suất trong buồng phản ứng. Một số máy phân tích có lắp sẵn lò chuyển NO_2/NO , và do cấu trúc của chúng, nên chúng cho ra tín hiệu đối với NO, nitơ oxit NO_x và NO_2 cùng một lúc hoặc kế tiếp nhau.



Ký hiệu :

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1 Đầu vào của mẫu | 8 Bộ nhân quang điện |
| 2 Bơm mẫu | 9 Bộ phận điện tử |
| 3 Van từ | 10 Đầu vào của oxi |
| 4 Lò chuyển hoá $NO_2 : NO$ | 11 Bộ điều chỉnh áp suất |
| 5 Bộ điều chỉnh dòng | 12 Bộ điều chỉnh ozôn |
| 6 Bộ điều chỉnh áp suất | 13 Bộ lọc ozôn |
| 7 Buồng phản ứng | 14 Tín hiệu |
| | 15 Van tràn xả khí dư |

Hình 3 - Bố trí cơ bản của một máy phân tích quang hoá

Dải đo của máy quang hoá được dùng cho các phép đo sự phát thải nằm trong khoảng từ 10 mg/m^3 đến 20.000 mg/m^3 . Giải đo tối thiểu đáp ứng được yêu cầu của tiêu chuẩn này là 0 mg/m^3 đến 200 mg/m^3 .

Nhiều có thể là do cacbon dioxít (CO_2) trong khí mẫu, đặc biệt khi có mặt hơi nước do việc ngưng quá trình quang hoá. Việc kéo dài thời gian ngưng phụ thuộc vào nồng độ của CO_2 và H_2O và loại máy phân tích được dùng. Mọi sự điều chỉnh tín hiệu ra của máy phân tích phải được thực hiện hoặc là bằng cách so sánh với những đường hiệu chỉnh do nhà sản xuất cung cấp hoặc là bằng cách hiệu chuẩn với những khí chứa nồng độ CO_2 gần bằng nồng độ CO_2 trong khí mẫu.

5.2.2 Phương pháp hồng ngoại không phân tán (NDIR)

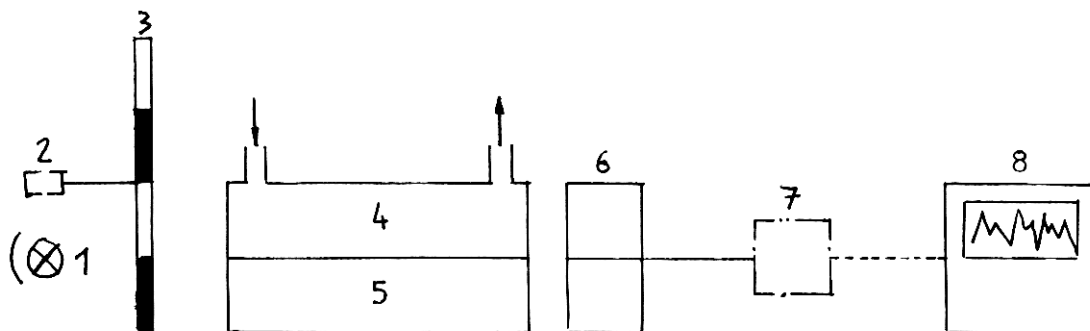
áp dụng phổ biến nhất của phương pháp hồng ngoại là các máy làm việc theo phương pháp hồng ngoại không phân tán (NDIR).

Các khí chứa những phân tử gồm các nguyên tử khác nhau hấp thụ ánh sáng có bước sóng đặc trưng trong vùng phổ hồng ngoại. Với phương pháp phổ hồng ngoại không phân tán, thì việc phân tích phổ của sự phát xạ hồng ngoại là được bỏ qua và sự hấp thụ toàn bộ phân tử NO ở $\nu_{\max} = 1876\text{cm}^{-1}$ (= $5,3\mu\text{m}$) được sử dụng để đo.

Hình 4 đưa ra một ví dụ máy phân tích NDIR điển hình

Sự phát xạ từ nguồn hồng ngoại được chia ra làm hai chùm tia sau đó được môđun hoá, một chùm đi qua ngăn đo và chùm kia đi qua ngăn so sánh chứa một khí trơ (với tia hồng ngoại), thông thường là nitơ. Nếu như khí mẫu chứa NO, một phần năng lượng IR bị hấp thụ và hiệu số của năng lượng IR đi đến detector tỉ lệ với lượng NO có mặt. Detector này được thiết kế sao cho nó chỉ nhạy cảm với bước sóng đặc trưng của NO.

Một sự bố trí đặc biệt của phương pháp NDIR là phương pháp đối xạ lọc khí.



Ký hiệu :

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| 1 Nguồn sáng | 5 Ngăn so sánh |
| 2 Mô tơ phân đoạn | 6 Máy dò (bộ tách sóng) |
| 3 Bánh xe phân đoạn | 7 Bộ phận điện tử |
| 4 Ngăn đo | 8 Tín hiệu |

Hình 4 – Ví dụ máy phân tích NDIR

Giải đo tối thiểu có thể từ 0 mg/m^3 đến 200 mg/m^3 . Mỗi một máy phân tích có thể dùng chỉ cho một giải nồng độ đã định sẵn.

Có thể có sự cản trở, đặc biệt là với hơi nước.

5.2.3 Phương pháp cực tím không phân tán (NDUV)

Hệ thống được mô tả là một ví dụ điển hình của sự áp dụng phương pháp cực tím không phân tán. Tuy nhiên, còn có những hệ thống khác.

Phương pháp này dựa trên cơ sở hấp thụ cộng hưởng của một tia đa phổ xuất phát từ một đèn phóng kiểu catot rỗng đi qua NO (nitơ monoxit) trong khí mẫu.

Hình 5 chỉ ra sự bố trí cơ bản của máy phân tích này.

Một đèn phóng kiểu catot rỗng chứa đầy nitơ và oxi phát ra một vạch đa sắc được đặc trưng với vạch của NO ở trong khoảng 226 nm. Chùm tia này bao gồm những vạch cộng hưởng bị NO hấp thụ và còn có những vạch không cộng hưởng. Một bánh xe phân đoạn quay có hai ngăn được nối với đèn phóng kiểu catot rỗng. Một trong hai ngăn đó được đổ đầy NO đặc, còn cái kia thì rỗng. Những vạch phổ cộng hưởng của chùm tia được lọc qua một cái ngăn chứa đầy NO. Như vậy, thu được hai chùm tia một cách luân phiên nhau, một chùm đo cộng hưởng và các vạch không cộng hưởng và một chùm tia so sánh và vạch không cộng hưởng. Chỉ vạch có phạm vi khoảng 226 nm được truyền qua cái lọc nhiễu ở phía sau với độ rộng bằng khoảng một vài nanomet (nm). Hai chùm tia lần lượt đập vào gương bán thấm ở trên detector so sánh chuẩn và detector đo. NO trong khí mẫu hấp thụ những vạch cộng hưởng từ chùm tia đo và sự hấp thụ này phụ thuộc vào nồng độ của NO. Như vậy, có bốn tín hiệu ở hai detector và chúng được xử lý trong máy vi tính. Tín hiệu kết quả đại diện cho một phép đo đối với nồng độ của NO. Máy tính cũng có thể chuyển những tín hiệu thành tín hiệu ra tuyến tính.

Phạm vi đo nhỏ nhất là 0 mg/m^3 đến 200 mg/m^3 có thể phù hợp với phương pháp này.

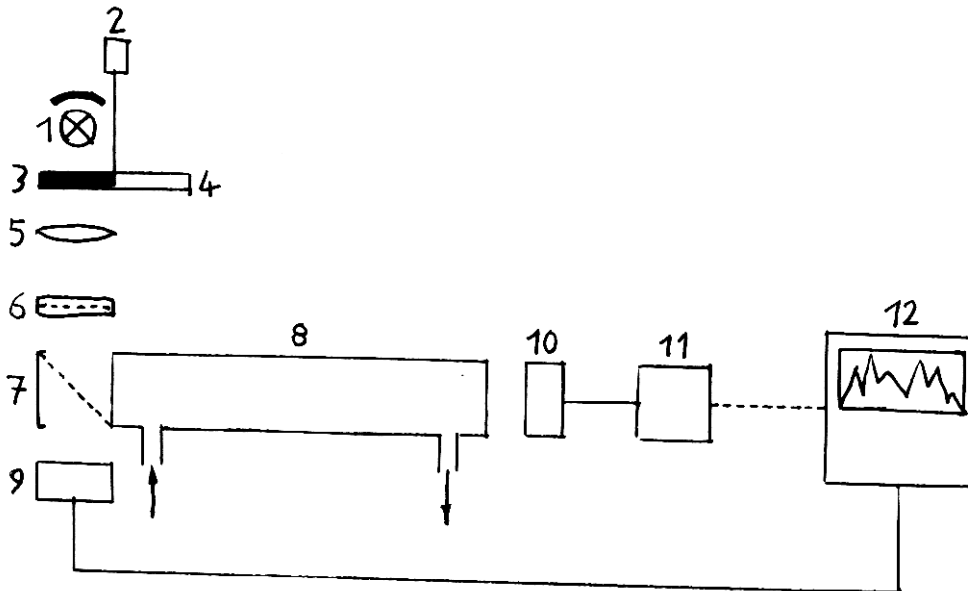
Những thiết bị cực tím (UV) này có thể bị cản trở do chính SO_2 ở trong mẫu khí thải. Sự cản trở này có thể được giảm thiểu bằng những sự điều chỉnh bên trong ở máy phân tích. Thêm vào đó, sự có mặt của NO_2 hoặc các hợp chất thơm trong mẫu có thể gây nên sự cản trở nhẹ.

5.2.4 Phương pháp không phải hút mẫu (tại chỗ)

Các phương pháp đo tại chỗ có hai loại khác nhau :

- phương pháp đo cắt ngang dòng khí (máy quan trắc theo đường đi của dòng khí thải);
- phương pháp điểm.

Những tín hiệu từ thiết bị đo tại chỗ luôn luôn liên quan đến khí ẩm. Nếu kết quả của phép đo phải chuyển thành khí khô thì cần có hệ số điều chỉnh.



Ký hiệu :

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1 Đèn phóng catot rỗng | 7 Gương bán thấm |
| 2 Động cơ | 8 Ngăn đo |
| 3 Ngăn NO | 9 Detector so sánh (chuẩn) |
| 4 Ngăn rỗng | 10 Detector đo |
| 5 ống chuẩn trực | 11 Bộ phận điện tử |
| 6 Bộ phận lọc nhiễu | 12 Tín hiệu |

Hình 5 – Ví dụ máy phân tích NDUV

5.2.4.1 Phương pháp đo cắt ngang dòng khí trong ống

Phương pháp đo cắt ngang nghiên cứu được một thể tích khí thải lớn hơn so với phương pháp điểm. Nó sử dụng một kiểu thiết bị quang học đặt trực tiếp trong đường ống dẫn khí thải. Nó gồm có hai mô đun, thứ nhất là mô đun phát xạ, thứ hai là mô đun đảm bảo nhận những phát xạ này sau khi đi qua khí chứa nitơ oxit.

Những thí dụ nêu ở mục 5.2.4.1.1 và 5.2.4.2 mô tả ngắn gọn hai thiết bị đáp ứng được những đặc tính của tiêu chuẩn này.

5.2.4.1.1 Hình 6, trình bày nguyên lý của thiết bị thứ nhất, là điển hình cho những thiết bị quan trắc theo đường dẫn khí.

Thiết bị này sử dụng phần tia cực tím của phổ có giải 218 nm đến 233 nm. Những khí không phải là NO và SO₂ không hấp thụ trong giải bước sóng này hoặc chỉ hấp thụ với lượng rất nhỏ hoặc với hệ số hấp thụ không đổi.

Hệ thống gồm các bộ phận chính sau, bộ phận đầu quang học, bộ phận phản xạ, bộ phận kiểm soát và hai bộ phận làm sạch.

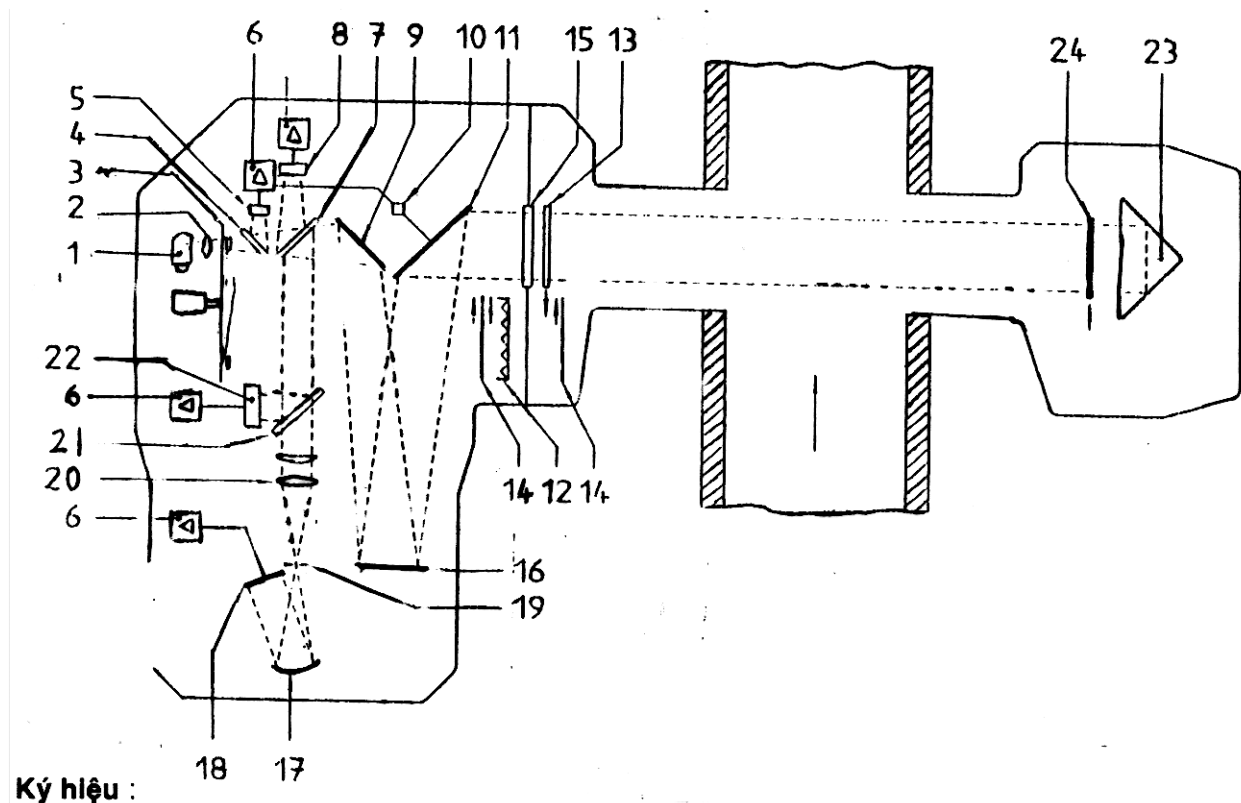
Đèn đơteri dùng làm nguồn sáng và phát xạ tia bức xạ trong giải sóng từ tia cực tím đến giải tia nhìn thấy. Vì sử dụng lưới đặc biệt, nên chọn lọc được sự bức xạ trong giải sóng 218 nm đến 233 nm.

Detector là một mạng diot quang. Ngoài ra, cường độ của tia sáng được phát ra từ chùm tia sáng cắt qua ống khói được đo bằng detector so sánh.

Nồng độ NO được tính toán từ cường độ của những tín hiệu khác nhau, từ phổ của NO có sẵn (trong ngăn NO) và với sự đối chiếu với nhiệt độ của khí trong ống khói.

Phạm vi đo áp dụng tùy thuộc vào đường kính của ống khói; phạm vi đo tối thiểu có thể được là 0 mg/m³ đến 150 mg/m³.

Sulfua dioxit (SO₂) có thể là chất cản trở và cũng có thể đo được bằng phương pháp này.



- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 1 Đèn đơteri | 13 Cửa sổ khớp khuyên ^{*)} |
| 2 Kính hội tụ | 14 Màn chắn ^{*)} |
| 3 Đĩa lọc và bộ lọc điều chỉnh | 15 Cửa sổ trước |
| 4 Bộ phận phân chia chùm tia sáng | 16 Gương vật kính |
| 5 Bộ phận cảm nhận vị trí | 17 Gương lõm |
| 6 Khuếch đại sơ bộ | 18 Dây detectơ |
| 7 Bộ phận phân chia chùm tia sáng | 19 Thiết bị tán sắc |
| 8 Detectơ so sánh ^{*)} | 20 Kính hội tụ |
| 9 Gương lệch | 21 Bộ phận tách chùm sáng |
| 10 Động cơ điều chỉnh gương | 22 Diot quang học (bụi) ^{*)} |
| 11 Gương hiệu chỉnh | 23 Bộ phản xạ ba lần |
| 12 Bộ phản xạ điểm không | 24 Cửa sổ khớp khuyên |

* Các hạng mục này chỉ dùng khi quan trắc đối với bụi.

Hình 6 – Ví dụ về một máy quan trắc tại chỗ (theo đường đi của dòng khí thải)

5.2.4.1.2 Quang phổ hấp thụ quang vi sai (DOAS) có nguyên lý hấp thụ tia cực tím kiểu khác

TCVN 6501 : 1999

Máy phân tích đo phổ hấp thụ toàn bộ trong dải từ 200 nm đến 2 000 nm. Phổ nhận được, được so sánh một cách toán học với phổ đã có sẵn của nguồn sáng. Phổ hấp thụ vi sai được tính toán, sự tính toán này là cơ sở cho việc tính toán nồng độ của những hợp chất.

Nồng độ của NO_2 và những khí khác cũng có thể tính toán theo phương pháp này.

Giới đo tối thiểu của NO và NO_2 là 0 mg/m^3 đến 150 mg/m^3 .

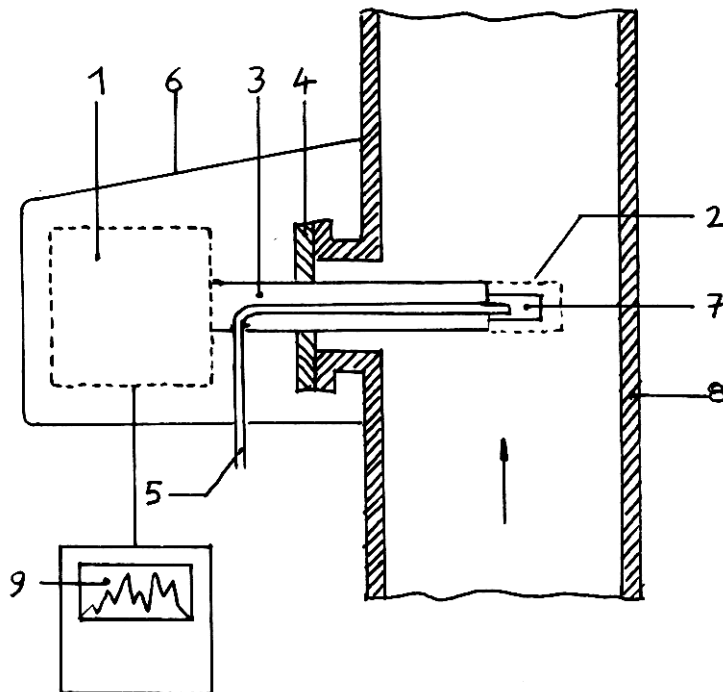
5.2.4.2 Các phương pháp điểm

Trong phương pháp quan trắc này, khí của ống khói cũng được phân tích trực tiếp trong dòng khí. Đầu đo được đưa vào trong khí ống khói và nồng độ khí được đo ở trên ngăn có chiều dài đường đi nhỏ đặt ở cuối đầu đo. Hệ thống này được biểu diễn ở hình 7.

Nguyên lý của phép đo là phương pháp phổ (ví dụ tia tử ngoại kết hợp với kỹ thuật dẫn xuất thứ cấp hoặc hồng ngoại) hoặc phương pháp điện hoá.

Ngăn đo được bảo vệ khỏi bụi bằng bộ lọc làm từ vật liệu nung (gốm hoặc kim loại) và được nối với phần thu phát qua đầu đo. Có thể đưa khí không và các khí xác định khoảng thang đo vào ngăn đo qua đường dẫn khí hiệu chuẩn.

Nhiệt độ của khí ống khói có thể lên tới 350°C (phương pháp tia hồng ngoại).



Ký hiệu :

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1 Thiết bị thu phát | 6 Nắp bảo vệ |
| 2 Màn lọc đầu đo | 7 Ngăn đo |
| 3 Đầu đo | 8 ống dẫn hoặc ống khói |
| 4 Bộ phận giữ đầu đo | 9 Máy ghi dữ liệu |
| 5 Đường dẫn khí hiệu chuẩn | |

Hình 7 – Ví dụ về một máy đo tại chỗ (máy quan trắc điểm)

6 Trị số của các đặc tính và việc áp dụng nó

Khi được đo theo các phương pháp tương ứng nêu ra ở trong phụ lục A, các đặc tính của những hệ thống đo tự động phải đáp ứng những yêu cầu đã được nêu ở bảng 1.

Bảng 1 – Những đặc tính chính của những hệ thống đo tự động NO

Đặc tính ¹⁾	Trị số	Phương pháp thử nghiệm (xem phụ lục A)
– Giới hạn phát hiện dưới	$\leq 2\%$ ²⁾	A.4.2.1.1
– Nhiễu của hỗn hợp	$\leq \pm 4\%$ ^{2) 3)}	A.4.2.1.2
– Thời gian đáp trả	≤ 200 s	A.4.2.1.3
– Độ lệch chuẩn, s_A (So với phương pháp thủ công độc lập hoặc máy phân tích với nguyên lý phát hiện khác nhau).	$\leq \pm 5\%$ ^{2) 4)}	A.4.2.2.2

1) Những đặc tính này đã được xác định ở các nhà máy nơi có tỉ số NO/NO₂ cao.
 2) Theo phần trăm của độ lệch toàn thang đo.
 3) Những chất gây nhiễu chính trong khí ống khói từ các phân xưởng đốt nhiên liệu là CO₂, CO, SO₂, H₂O và là NH₃ ở nồng độ thấp hơn. Nếu không loại bỏ hơi nước ra khỏi khí thải ở lò đốt than hoặc ở lò đốt chất thải (ví dụ trong khi đo tại chỗ) thì có thể có mặt HCl và HF. Trong những trường hợp đặc biệt những chất gây nhiễu khác cũng nên quan tâm (như xyanua hoặc N₂O).
 4) Xem 3.7.

Cùng với những dải đo (phạm vi đo) từ bảng 2, những giá trị của bảng 1 chỉ ra tình trạng kỹ thuật hiện thời của phép đo nguồn phát thải của các nitơ oxit.

Các đặc tính kỹ thuật phải được xác định với thiết bị đo thực tế. Độ lệch chuẩn, S_A , phải được xác định trong suốt quá trình đo trong điều kiện nhà máy bình thường, ưu tiên là ở loại nhà máy đang được quan tâm, còn các đặc tính khác có thể được xác định cả ở nhà máy hoặc ở trong phòng thí nghiệm.

Chú thích –

8) Bảng B.1 cung cấp thêm những đặc tính mà những đặc tính này phục vụ như một bảng hướng dẫn để tạo thuận lợi đáp ứng được các đặc tính kỹ thuật đã cho ở bảng 1. Bảng 2 nêu ra những phương tiện thiết bị mà những giá trị về đặc tính kỹ thuật đã cho ở bảng 1 đã được ứng dụng vào và kiểm định, cũng như giải đo (phạm vi đo) có thể áp dụng được.

9) Kết quả của một phép đo (không có những sai số hệ thống đã biết, phép đo phù hợp với A.4.2.2.2) được coi như là nằm trong phạm vi chứa giá trị thực của phép đo. Hiệu số giữa giới hạn trên của phạm vi này và giá trị đã đo được hoặc hiệu số giữa giá trị đã đo được và giới hạn dưới của phạm vi này được gọi là độ không đảm bảo của phép đo.

Giả định là thiết bị đo tuân theo các đặc tính đã cho ở bảng 1, độ không đảm bảo của phép đo là $< \pm 10\%$ có thể tìm ra, tương quan với toàn bộ thang đo (độ đảm bảo thống kê là 95%).

TCVN 6501 : 1999

Độ không đảm bảo của một giá trị đo được có thể được tính bằng cách nhân độ không đảm bảo đã đề cập ở trên với giá trị của toàn thang, chia cho giá trị đo được đó.

10) Những đặc tính chỉ ra ở bảng 1 được dựa trên những kết quả của nhiều lần đo được thực hiện với những hệ thống đo phải hút mẫu khác nhau và các máy phân tích sử dụng phương pháp quang hoá, phương pháp hồng ngoại không phân tán (NDIR) hoặc phương pháp tử ngoại không phân tán (NDUV), và cũng với các máy phân tích tại chỗ (phương pháp đo cắt ngang).

Các phương tiện mà tại đó những giá trị của các đặc tính đã cho trong bảng 1 đã được kiểm định theo tiêu chuẩn này trong những phạm vi đo tương ứng, được liệt kê trong bảng 2.

Bảng 2 - Các phương tiện và dải đo

Phương tiện	Giải đo¹⁾ mg/m³ của NO₂
– Lò đốt than đá	0 đến 2000
– Lò đốt nhiên liệu dầu nặng	0 đến 1000
– Lò đốt khí tự nhiên	0 đến 200
– Lò đốt chất thải	0 đến 650
– Khí ống khói từ lò thiêu tổng hợp đốt chất thải và than đá	0 đến 3000
– Lò xi măng	0 đến 2500
– Động cơ diesel	0 đến 5000
– Động cơ diesel kết hợp với chất xúc tác DeNO _x	0 đến 600
– Động cơ khí	0 đến 3000
– Tuốc bin khí	0 đến 300

Chú thích – Khi đã có đầy đủ kinh nghiệm về các dạng mới của nhà máy, về các lò đốt mới và/hoặc có sẵn những giải đo khác nhau, thì những giải đo và việc áp dụng có thể được mở rộng.

1) Tương ứng với 101kPa, 273K và khí khô

Phụ lục A

(Quy định)

Xác định những đặc tính kỹ thuật chủ yếu của các hệ thống đo tự động

A.1 Phạm vi

Phụ lục này mô tả các phương pháp để xác định các đặc tính kỹ thuật chính của AMS (hệ thống đo tự động) trong phạm vi từ 0 mg/m³ đến 200 mg/m³, và từ 0 mg/m³ đến 5 000 mg/m³ NO₂ đối với các khí ống khói.

Sự hiệu chuẩn của hệ thống đo là bước đầu tiên phải tiến hành khi xác định các đặc tính kỹ thuật. Mỗi một quy trình định chuẩn phải bắt đầu với việc sử dụng các khí chuẩn. Quy trình sử dụng khí chuẩn được mô tả chi tiết trong A.4.1.

Chú thích 11 – Chi tiết của các bước hiệu chuẩn tiếp theo thường theo các quy định quốc gia, vì thế chúng không là đối tượng của tiêu chuẩn này.

Phụ thuộc vào quy định của quốc gia, các phép đo so sánh cũng có thể được áp dụng. Việc áp dụng các phương pháp so sánh là tốn thời gian và chi phí nhiều hơn so với phương pháp chỉ sử dụng các khí chuẩn. Các phương pháp so sánh được ưu tiên dùng khi yêu cầu các kết quả phải có tính tổng thể cao, ví dụ, khi lắp đặt thiết bị quan trắc liên tục ở những nguồn lớn. Điều này (phương pháp so sánh) có thể tiến hành vào thời gian lắp đặt một hệ thống và tiến hành lại sau một vài năm hệ thống hoạt động.

Trong trường hợp sử dụng một AMS không liên tục, chỉ được dùng các khí chuẩn.

Bảng 2 đưa ra một danh sách những ứng dụng đã được kiểm định lại của các hệ thống đo NO_x không có sự đối chiếu với một AMS cụ thể. Đối với một hệ thống đo tự động (AMS) mới hoặc đối với một AMS thiếu thông tin, những đặc tính kỹ thuật của AMS đó phải được đánh giá theo sự áp dụng mới được đòi hỏi. Đối với một AMS xác định, thường có thể chuyển các đặc tính kỹ thuật từ một sự ứng dụng này sang cho các ứng dụng khác.

A.2 Nguyên lý

Các giá trị số của các đặc tính kỹ thuật của các hệ thống đo tự động được đánh giá bằng sử dụng thiết bị đo hoàn chỉnh. Khi không có những ngoại lệ, cần phải có sự chú ý cần thiết.

Ba trong những đặc tính kỹ thuật chính là giới hạn phát hiện dưới, thời gian đáp trả và ảnh hưởng của các chất cản trở, được xác định tại chỗ hoặc là trong phòng thí nghiệm bằng sử dụng những khí có nồng độ đã biết. Trong trường hợp một hệ thống phải hút mẫu, những khí này được đưa vào đầu đường dẫn mẫu của hệ thống đo tự động (AMS).

TCVN 6501 : 1999

Độ lệch chuẩn, s_A , của AMS sau đó được xác định tại chỗ, bằng cách so sánh với các phép đo được thực hiện bằng sử dụng phương pháp thủ công hoặc với một AMS đã kiểm định theo một nguyên lý phát hiện khác.

Để xác định độ lệch chuẩn, s_A , của AMS, AMS đó được lắp đặt trên ống dẫn khí thải hoặc ống khói cần nghiên cứu, còn sự đáp trả của nó đối với các điều kiện xử lý khác nhau được so sánh với một số các mẫu thủ công (có nghĩa là việc lấy mẫu tích phân mẫu tổ hợp và việc phân tích toàn bộ ít nhất 70% phạm vi đo của AMS đó, nếu nồng độ khí thải thực tế vượt quá phạm vi này), hoặc so sánh với tín hiệu ra của AMS khác theo nguyên lý đo khác.

Thông thường nồng độ của NO_x chỉ có thể bị thay đổi trong một phạm vi nhỏ. Vì vậy s_A chủ yếu được xác định gần với mức nồng độ của các điều kiện hoạt động bình thường. Những số liệu thu được được sử dụng để xác định những đặc tính kỹ thuật nhất định được kê ở bảng 1 và bảng B.1.

A.3 Thuốc thử

A.3.1 Khí không

Khí "không" phải là một khí không chứa các nitơ oxít, ví dụ nitơ tinh khiết kỹ thuật hoặc không khí không có các nitơ oxít.

A.3.2 Các khí hiệu chuẩn

Khí chuẩn sơ cấp được sử dụng phải có nồng độ được chứng nhận và có thể xác định lại theo tiêu chuẩn quốc gia.

A.4 Quy trình thử nghiệm

A.4.1 Kiểm tra hiệu chuẩn

Các hệ thống đo tự động phải hút mẫu được nhà chế tạo cung cấp hiệu chuẩn cơ bản và một đường hiệu chuẩn cho máy phân tích. Những hệ thống không phải hút mẫu được hiệu chuẩn trước và phải được hiệu chuẩn tại chỗ đo.

Một sự kiểm tra đơn giản mà có thể do người sử dụng tiến hành là chỉ việc đặt hai điểm (điểm không và khoảng đo) của máy phân tích. Thông tin về tình trạng của AMS cho phép sự kiểm tra này được thực hiện trên AMS đó. Thông tin nhiều hơn thu được bằng cách kiểm tra toàn bộ thang đo của máy phân tích đó.

Trong trường hợp sử dụng liên tục, sự hoạt động của máy phân tích (A.4.1.1.) phải được kiểm tra ở những khoảng thời gian định kỳ ấn định theo chu kỳ hoạt động không có người theo dõi (tự động) (ví dụ hàng tuần) với các khí chuẩn. Độ lệch toàn thang đo xác thực phải được kiểm tra ở những khoảng thời gian dài hơn (ví dụ hàng năm) hoặc sau khi máy phân tích đã được sửa chữa.

Trong trường hợp các lần đo gián đoạn ngắn, máy phân tích phải được hiệu chuẩn với các khí chuẩn trước mỗi lần sử dụng.

A.4.1.1 Đưa máy phân tích vào hoạt động

Bật máy phân tích theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Cung cấp khí "không" (A.3.1) vào máy phân tích và đặt "điểm không". Sau đó cấp khí chuẩn (A.3.2) có nồng độ đã biết tương đương khoảng 70% đến 80% của độ lệch toàn thang đo của máy phân tích và đặt thang đọc tương ứng. Tiếp theo, cấp khí "không" vào máy phân tích một lần nữa và kiểm tra xem tín hiệu có trở lại "điểm không" hay không, nếu không, thì điều chỉnh lại "điểm không" và lặp lại các bước như trên.

Chú thích 12 – Đối với các thiết bị không phải hút mẫu (máy quan trắc trên đường đi của khí thải) thì các bước đưa máy phân tích vào hoạt động không áp dụng, vì nó là một bộ phận của AMS. Thiết bị quan trắc điểm (đo điểm) có thể cung cấp "khí không" và khí đo vào ngăn đo.

A.4.1.2 Kiểm tra việc đưa AMS vào hoạt động

Thực hiện lại các quy trình đã mô tả trong A.4.1.1 một lần nữa nhưng lần này sử dụng toàn bộ hệ thống đo tự động. Đối với AMS phải hút mẫu, "khí không" và khí chuẩn được cấp vào thiết bị đo càng gần miệng vòi càng tốt (nếu có thể, là phía trước đặt cái lọc) ở áp suất môi trường xung quanh. Theo cách này, thì ảnh hưởng của hệ thống lấy mẫu cần phải được xét tới.

Đối với AMS không phải hút mẫu, theo chỉ dẫn của nhà chế tạo. Những quy trình này đòi hỏi phải sử dụng một ống có chiều dài tương tự như đường đo đã sử dụng tại chỗ và được đặt giữa nguồn phát tia và máy nhận tín hiệu hoặc những ngăn hấp thụ đặc biệt do nhà chế tạo cung cấp.

A.4.1.3 Kiểm tra độ đúng của độ lệch toàn thang đo của máy phân tích

Để kiểm tra toàn thang của thiết bị đo với một đường chuẩn tuyến tính, thực hiện quy trình đã mô tả trong A.4.1.1 nhưng sử dụng năm nồng độ khí chuẩn được phân cấp như nhau (xấp xỉ 20%, 40%, 60%, 80% và 90% của độ lệch toàn thang đo). Để thu được những nồng độ này, pha loãng từng bước một khí hiệu chuẩn (A.3.2) đã sử dụng cho các mục đích đưa máy phân tích vào hoạt động (xem A.4.1.1).

Chú thích 13 – Ban kỹ thuật TC 158 của tổ chức ISO, Phân tích các khí, đang biên soạn các tiêu chuẩn về điều chế các hỗn hợp khí chuẩn. Trong tiêu chuẩn này, đã sử dụng ISO/CD 6145-2 .

Trong trường hợp đường hiệu chuẩn không tuyến tính, cần phải có tối thiểu 10 nồng độ.

Một phương pháp toán học chính xác để kiểm tra giả thuyết về sự tuyến tính đã được trình bày trong ISO 9169. Tuy nhiên phương pháp này chỉ cho kết quả "có hoặc không", nên không thể được sử dụng để định lượng độ lệch của đường chuẩn. Đối với việc sử dụng thông thường, sự tuyến tính có thể chấp nhận khi độ lệch khỏi toàn thang của mỗi giá trị đo được của đường chuẩn không lớn hơn $\pm 2\%$.

Chú thích 14 – Đầu vào của khí hiệu chuẩn để kiểm tra toàn thang đo có thể thực hiện trực tiếp ở chỗ phía trước máy phân tích, bởi vì đường chuẩn chỉ phụ thuộc vào máy phân tích.

A.4.2 Xác định của các đặc tính kỹ thuật

A.4.2.1 Những phép thử sử dụng khí chuẩn

Tiến hành những phép thử với các khí chuẩn trên hệ thống đo tự động (AMS) hoàn chỉnh, hoặc là ở trong phòng thí nghiệm hoặc tại chỗ với đường dẫn mẫu đã được lắp vào trong ống dẫn khí thải.

TCVN 6501 : 1999

Đối với một hệ thống phải hút mẫu, cung cấp "khí không" (A.3.1) và khí chuẩn (A.3.2) trực tiếp vào đường dẫn mẫu, gần với đầu lấy mẫu (xem hình 1) và ở một áp suất tương tự áp suất mà dòng mẫu nhận được qua máy phân tích như nói trong A.4.1.2. Nếu như đầu lấy mẫu được lắp đặt vào trong ống dẫn khí thải thì cần có biện pháp để đảm bảo là các khí chuẩn không bị nhiễm bẩn bởi khí từ trong ống dẫn, ví dụ như bằng cách đóng tất cả các van kề gần đầu lấy mẫu.

Để thử nghiệm các thiết bị đo cắt ngang đường ống, cần có những bố trí đặc biệt cho các phép đo với các khí thử nghiệm. Thiết bị đo phải gồm những bộ phận cơ để cấp các khí thử vào trong đường đo ở nhiệt độ và áp suất phù hợp. Cần phải có một tế bào ngăn quang lớn, với các cửa sổ trong suốt cho những bước sóng mà máy phân tích sử dụng. Tế bào quang này phải có đường kính đủ để điều tiết độ rộng chùm tia của máy phân tích và có cùng chiều dài như đường quang học đi qua ống dẫn khí thải để mô phỏng được những nồng độ khí thử cao nhất được yêu cầu. Nhiệt độ của tế bào này phải giống như nhiệt độ của ống dẫn khí thải. Nồng độ của khí trong tế bào này phải thay đổi dưới cùng các điều kiện như đã đề cập cho những hệ thống phải hút mẫu.

Các khí chuẩn có thể được sử dụng cho các máy quan trắc điểm theo cùng cách thức như đối với các hệ thống phải hút mẫu. Các nhà chế tạo thường cung cấp thiết bị phù hợp để tiến hành quy trình này.

A.4.2.1.1 Giới hạn phát hiện dưới

Thực hiện tối thiểu là 30 lần xác định bằng cách cấp khí không (A.3.1) vào AMS như đã được mô tả ở A.4.2.1 và ghi kết quả đọc được. Tiến hành những lần đọc này trong thời gian ngắn nhất có thể được để giảm thiểu sự trôi "điểm không" (trôi điểm 0) và độ lệch "điểm không" do nhiệt độ (xem phụ lục B).

Giả sử mức độ tin cậy là 95%, tính giới hạn phát hiện dưới, miligam trên mét khối, bằng cách sử dụng công thức

$$x = \overline{x}_o + 2s_{x_o}$$

trong đó :

\overline{x}_o là giá trị trung bình của những tín hiệu mẫu trắng, tính bằng miligam trên mét khối;

s_{x_o} là độ lệch chuẩn tính của những tín hiệu mẫu trắng, bằng miligam trên mét khối.

A.4.2.1.2 Đo ảnh hưởng của các chất cản trở

Đưa vào AMS như đã trình bày ở A.4.2.1 những khí thử chứa những nồng độ đã biết của khí cản trở được trộn đều như nhau, y_i , tương ứng với những giá trị điển hình. Ghi giá trị đã đo được, x_{si} , tính theo miligam trên mét khối, cũng như nồng độ khối lượng, p_{si} , của khí cản trở.

Trong những trường hợp khi sự thay đổi ở giá trị đo được là tuyến tính với sự tăng nồng độ khối lượng của một chất, thì ảnh hưởng cản trở của chất đó có thể tính bằng x_{si}/p_{si} . Nếu như sự thay đổi này ở giá trị đo được là không tuyến tính với sự tăng nồng độ khối lượng của chất, thì ảnh hưởng cản trở của chất đó lên nồng độ khối lượng phải được xác định riêng biệt.

Xác định ảnh hưởng của mỗi chất gây cản trở riêng biệt và cũng xác định ảnh hưởng kết hợp của hỗn hợp từ tất cả các chất cản trở nhằm xác định sự cản trở cực đại có thể.

Tính toán ảnh hưởng cản trở, S, của một hỗn hợp các chất điển hình từ ảnh hưởng riêng rẽ, đã thu được x_{si}/p_{si} , của các chất cản trở, y_i , bằng sử dụng công thức.

$$S = \frac{1}{p_{FS}} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{x_{si}}{p_{si}} \cdot p_{mi} \cdot 100$$

trong đó :

p_{mi} là nồng độ khối lượng của chất gây cản trở trong hỗn hợp, tính bằng miligam NO_2 trên mét khối;

p_{FS} là phạm vi đo, tính bằng miligam NO_2 trên mét khối;

n là số lượng các chất gây cản trở.

So sánh giá trị đã tính toán này với giá trị đo được của hỗn hợp. Nếu như hai giá trị này phù hợp ở mức 20% thì ảnh hưởng kết hợp có thể được bỏ qua và các ảnh hưởng cản trở đối với các hỗn hợp khác có thể được tính toán.

Cũng xác định sự ảnh hưởng của các chất cản trở ở một nồng độ bằng nồng độ của hỗn hợp đang được đo ở độ lệch nửa thang đo (hiệu ứng tắt dần, hiệu ứng chuyển đổi).

Chú thích -

15) Nếu được biết rằng không có hiệu ứng tăng cường (bổ sung) về phương diện các khí hoặc các nguyên lý đo, thì chỉ có thể tính tổng của các ảnh hưởng cản trở riêng rẽ

16) Nồng độ cực đại có thể có của các khí cản trở đã được thử nghiệm phụ thuộc vào nguồn và nhiệm vụ đo. Nói chung, các nồng độ cực đại của chất cản trở có căn cứ không thể xác định ra được.

Sau đây là một ví dụ về một hỗn hợp điển hình của các chất gây cản trở; những thành phần chủ yếu của khí thải từ một nhà máy đốt dầu nặng là.

CO_2	14% (275 g/m^3)
CO	100 mg/m^3
SO_2	3 000 mg/m^3
NO_2	30 mg/m^3 .

17) Giá trị đã cho ở bảng 1 là tổng của các tác động cản trở gây nên bởi những nồng độ chất cản trở cực đại trong mẫu đo.

A.4.2.1.3 Xác định thời gian đáp trả

Đưa vào AMS một khí chuẩn chứa nồng độ nitơ monoxít tương ứng trong khoảng 50% và 90% của độ lệch toàn thang đo của máy phân tích, theo như đã trình bày ở A.4.2.1.

Coi thời gian trả lời như là khoảng thời gian trung bình từ lúc cấp khí chuẩn vào đến lúc đạt được 90% nồng độ khối lượng đã ghi được (xem TCVN 6500 : 1999/ISO 6879 : 1995, 5.2.18).

TCVN 6501 : 1999

Chú thích 18 – Ngoài những yếu tố khác, thời gian đáp trả kết quả phụ thuộc vào thể tích hình học của thiết bị đo tự động cho tín hiệu đo, và phụ thuộc vào công suất của bơm.

A.4.2.2 Đo so sánh và đánh giá độ lệch chuẩn s_A .

A.4.2.2.1 Đo so sánh

Để đo so sánh, lấy các mẫu khí bổ sung với một đầu lấy mẫu riêng biệt.

Để so sánh AMS kiểu phải hút mẫu với một phương pháp thủ công hay với AMS khác đã được kiểm định theo với tiêu chuẩn này, thì phải sử dụng hai đầu lấy mẫu riêng biệt. Hai đầu lấy mẫu này phải được đặt càng gần nhau càng tốt vào trong ống dẫn khí thải, với những vòi hút của chúng không được cách nhau quá 100mm.

Đối với AMS không phải hút mẫu, phép đo so sánh phải tiến hành trên suốt toàn chiều dài đường của hệ thống đo tự động (AMS) tại chỗ bằng sử dụng một hệ thống hoặc mạng các đầu dò.

Chu kỳ lấy mẫu của phương pháp so sánh thủ công phải đủ để cung cấp được một giá trị trung bình cho hệ thống tự động.

Thời gian lấy mẫu yêu cầu là 30 phút. Tuy nhiên, vì lấy mẫu nitơ oxit thường được tiến hành trong những ống dẫn khí, cho nên khó mà đạt được các chu kỳ lấy mẫu dài hơn từ 3 phút đến 10 phút. Trong một vài trường hợp, cần phải tính đến thời gian trả lời của hệ thống đo tự động.

Khi so sánh một AMS đã được kiểm định với một AMS khác sử dụng nguyên lý phát hiện khác nhau thì sự so sánh phải được thực hiện suốt quãng thời gian như nhau, và không ít hơn 30 phút.

Kết quả của những phép đo so sánh phải được đem so với số lần đọc kết quả đã được ghi bằng AMS ở cùng thời gian.

Chú thích –

19) Bổ sung cho việc đặt và hiệu chuẩn "điểm không" với các khí chuẩn (xem A.4.1.1 và A.4.1.3) thì độ không đảm bảo của các máy phân tích trong thiết bị đo được sử dụng để quan trắc dài hạn ở các nhà máy có thể được thiết lập bằng phương pháp so sánh. Việc hiệu chuẩn tại nhà máy bằng các phép đo so sánh luôn đi kèm theo việc đưa máy phân tích vào hoạt động với các khí chuẩn.

20) Đối với AMS phải hút mẫu, việc kiểm tra theo A.4.1.1 luôn luôn là bước đầu tiên để xác định các đặc tính kỹ thuật. Vì vậy, việc lắp đặt của AMS hoàn chỉnh cần phải được kiểm tra theo A.4.1.2. Sự khác nhau của những giá trị đo tương ứng có thể sinh ra do rò rỉ. Sự pha loãng không đúng của đầu lấy mẫu khí phải nhỏ hơn 0,5% của toàn thang đo.

Những sai số đo do sự hấp thụ và hấp phụ của khí đo gây ra, thông thường là do cấu thả. Với các phép đo so sánh theo điều này (A.4.2.2.1), những sai lệch hệ thống giữa các kết quả của hệ thống đo tự động và kết quả của phương pháp so sánh có thể được phát hiện và xem xét.

A.4.2.2.2 Xác định độ lệch chuẩn, s_A , và sai số hệ thống

Chỉ xác định độ lệch chuẩn s_A của AMS ngay tại chỗ (tại nơi cần đo). Thu thập độ lệch chuẩn, s_A , bằng cách thực hiện tối thiểu 10 phép đo (tốt nhất là 30) sử dụng AMS ở điều kiện thử nghiệm theo A.4.2.2.1.

So sánh các kết quả này với những kết quả đã thu được bằng cách sử dụng phương pháp thủ công hoặc bằng AMS khác mà đã được kiểm định trước theo tiêu chuẩn này có sử dụng nguyên lý đo khác.

Tính độ lệch chuẩn s_A của các giá trị đo được của AMS từ giá trị s_D và độ lệch chuẩn đã biết s_C , đối với các giá trị đo được của phương pháp so sánh sử dụng công thức.

$$s_A = \sqrt{s_D^2 - s_C^2}$$

Giá trị của s_D , tính bằng miligam trên mét khối, được tính theo công thức

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

trong đó :

s_A là độ lệch chuẩn của AMS đang thử nghiệm (được định nghĩa trong 3.7), tính bằng miligam trên mét khối;

s_C là độ lệch chuẩn của phương pháp so sánh, tính bằng miligam trên mét khối;

s_D được tính từ những sự khác nhau theo các cặp của giá trị đo được theo phương trình độ lệch chuẩn, tính bằng miligam trên mét khối;

$z_i = x_i - y_i$ là sự khác nhau theo các cặp của các giá trị đo được, tính bằng miligam trên mét khối;

x_i là nồng độ khối lượng của nitơ oxit xác định trước bằng phương pháp so sánh, tính bằng miligam trên mét khối;

y_i là nồng độ khối lượng trung bình của nitơ monoxit đã ghi được, tính bằng miligam trên mét khối [Nếu như sử dụng lò chuyển, thì giá trị này là tổng nồng độ của các nitơ oxit (NO và NO₂) cho AMS đang thử nghiệm];

n là số lần các phép đo so sánh.

Để kiểm tra xem có hay không có sai số hệ thống có ý nghĩa, tính hiệu trung bình \bar{z} theo công thức :

$$\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)$$

Nếu như hiệu trung bình nằm ngoài giới hạn 95% của độ tin cậy của nó, có bằng chứng thống kê là tồn tại một sai số có ý nghĩa.

Bằng sử dụng công thức sau đây, sai số hệ thống là có mặt nếu :

$$|\bar{z}| \geq 2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$$

thì lúc đó sự tồn tại của sai số được coi là có ý nghĩa.

Nếu như có mặt sai số hệ thống, mà nó vượt quá 2% của phạm vi đo, thì điều tra nguyên nhân và tiến hành các biện pháp sửa chữa.

TCVN 6501 : 1999

Nếu như độ lệch chuẩn s_c của phương pháp so sánh (phương pháp thủ công hoặc tự động) chưa biết thì nó phải được xác định.

Xác định độ lệch chuẩn của một hệ thống phân tích, mà hệ thống đó đo nồng độ chưa biết của một hợp chất, bằng các phép đo so sánh của hai hệ thống đồng nhất được lắp đặt vào cùng một đường ống dẫn khí thải và được cung cấp với khí mẫu như nhau (so sánh A.4.2.2.1). Tính độ lệch chuẩn, s_c , từ kết quả của những phép đo so sánh (với hai hệ thống đồng nhất) sử dụng công thức :

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

trong đó :

ρ_{1i} , ρ_{2i} là những nồng độ khối lượng của nitơ oxit được xác định bằng hai hệ thống giống hệt nhau của phương pháp so sánh, tính bằng miligam trên mét khối;

n là số lần phép đo so sánh.

Chú thích 21 – Do độ không đảm bảo của các kết quả đo của AMS, mà nó phụ thuộc vào chất lượng của hệ thống đo tự động hoàn chỉnh, được đánh giá qua chu kỳ hoạt động tự động không có bảo dưỡng, một số lượng đủ các phép đo so sánh (như đã trình bày ở trên) được thực hiện trong suốt chu kỳ này.

A.5 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải có những thông tin sau :

- a) tham khảo theo tiêu chuẩn này;
- b) nhận biết đầy đủ về mẫu;
- c) những chi tiết mà các phép đo đã được tiến hành ở trong phòng thí nghiệm và tại chỗ (hiện trường) và các chi tiết thích đáng về vị trí và điều kiện chỗ đo (thử nghiệm);
- d) chi tiết về chất lượng và nồng độ của các khí chuẩn đã sử dụng (độ không đảm bảo về nồng độ);
- e) bất kỳ thao tác nào không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn (mà đã áp dụng trong quá trình đo);
- f) tất cả các kết quả từ điều A.4 và một kết luận rằng những kết quả này có tuân thủ theo bảng 1 hay không;
- g) ngày tháng và thời gian lấy mẫu.

Phụ lục B (Tham khảo)

Những đặc tính bổ sung

B.1 Những đặc tính bổ sung

Những đặc tính và giá trị bằng số trong bảng B.1 được cung cấp như là một sự chỉ dẫn để sử dụng để dàng các đặc tính kỹ thuật đã cho ở bảng 1.

Bảng B.1– Những đặc tính bổ sung

Đặc tính	Giá trị số, %	Phương pháp thử (xem phụ lục B)
– Trôi “điểm không”	≤ 2 ^{1) 2)}	B.2.1
– Trôi khoảng đo	$\leq \pm 4$ ^{2) 3)}	B.2.1
– Trôi “điểm không” do nhiệt độ	$\leq \pm 2$ ^{1) 4)}	B.2.2
– Trôi khoảng đo do nhiệt độ	$\leq \pm 4$ ^{3) 4)}	B.2.2
1) Tương quan theo toàn thang đo. 2) Trong suốt chu kỳ hoạt động tự động (một chu kỳ hoạt động tự động là khoảng 7 ngày luôn đạt trong thực tế). 3) Tương quan theo giá trị đo (điểm chuẩn). 4) Trong trường hợp thay đổi nhiệt độ môi trường khoảng $\pm 10K$ trong phạm vi nhiệt độ môi trường chấp nhận được do nhà chế tạo thiết bị quy định. Phạm vi này phải ít nhất là bao gồm từ 5°C đến 35°C.		

B.2 Xác định các đặc tính bổ sung

B.2.1 Đo sự dịch chuyển điểm không và dịch chuyển khoảng đo

Thực hiện các thao tác như đã được trình bày ở A.4.2.1 trong một chu kỳ đo thường là khoảng 7 ngày hoạt động tự động, ít nhất một lần trong một ngày. Ghi kết quả đọc được của mỗi lần kiểm tra.

Tính hiệu giữa những lần đọc kết quả của lúc bắt đầu và lúc kết thúc chu kỳ hoạt động tự động liên quan đến toàn thang đo (trôi “điểm không”) hoặc liên quan đến điểm đo (trôi khoảng đo).

TCVN 6501 : 1999

Chú thích 22 – Việc xác định trong phòng thí nghiệm thì dễ thực hiện hơn, nhưng việc xác định những kết quả thu hoạch được tại hiện trường là đặc trưng của các điều kiện của nhà máy.

B.2.2 Đo sự bất định “điểm không” và bất định khoảng đo do nhiệt độ (tương ứng với nhiệt độ)

Thực hiện các thao tác đã được trình bày ở A.4.2.1 ở các bước nhiệt độ là 10K (buồng khí hậu) bao trùm phạm vi nhiệt độ cho phép. Ghi kết quả đọc được của mỗi lần kiểm tra.

Tính hiệu số của các kết quả đọc được từ một điểm nhiệt độ tiếp theo cao hơn hoặc thấp hơn liên quan đến toàn thang đo (sự bất định “điểm không” do nhiệt độ) hoặc liên quan đến điểm đo (sự bất định khoảng đo do nhiệt độ).

Chú thích –

23) Thực hiện các thao tác càng nhanh càng tốt để giảm bớt ảnh hưởng của các tác động dịch chuyển.

24) Giả sử là những giá trị đã nêu trong bảng B.1 đối với sự trôi (lệch) “điểm không” do nhiệt độ, tương ứng với nó là trôi (lệch) khoảng đo do nhiệt độ có mối liên quan với sự thay đổi của nhiệt độ môi trường cực đại là $\pm 10K$.

Phụ lục C
(Tham khảo)
Thư mục

- [1] ISO 6145-2: *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods – Part 2: Volumetric pumps.*
- [2] ISO 7935: 1992, *Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of sulfur dioxide – Performance characteristics of automated measuring methods.*
- [3] ISO 11564: *Stationary source emissions – Determination of mass concentration of nitrogen oxides – Naphthylethylenediamine photometric method.*
-