

(19)



(10) **LT IP409 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **IP409**

(51) Int. Cl. (2006): **G01N 1/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 15**

G01N 1/22

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

G01N 1/44

G01N 27/62

G01N 1/24

G01N 1/28

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: **601299, 1990 10 22, US**
PCT/US91/07449, 1991 10 16, US
5011326, 1992 01 30, SU

(71) Pareiškėjas:
MARINE SHALE PROCESSORS, INC., 9828 Highway 90 East, Morgan City, LA 70380, US

(72) Išradėjas:
Candance D. BARTMAN, US
James H. RENFROE, US
Henry L. ROBARDS, US
Erin M. CONNOLLY, US

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
—

(54) Pavadinimas:

Masės spektrometro darbu grindžiama nenutrūkstamo veikimo dujų išmetimo kontrolės sistema kenksmingoms išmetamoms kaminų dujoms matuoti

(57) Referatas:
—

**Masės spektrometro darbu grindžiama nenutrūkstamo
veikimo dujų išmetimo kontrolės sistema kenksmingoms
išmetamoms kaminų dujoms matuoti**

Techninė sritis

Per paskutinius keletą metų didėjančio susidomėjimo tema tapo poreikis apriboti išmetamų į atmosferą dujų kiekį pramonės įmonėse, kurios perdirba pavojingas atliekas. Dabar turi būti priimtas Vyriausybės įsakas dėl katilinių ir pramoninių krosnių, deginančių kenksmingas atliekas vietoj kuro, taip pat bus nustatyta išmatamų dujų nenutrūkstamos kontrolės sistemų (DNKS) metodologija.

Išradimo sukūrimo prielaidos

Tarp komponentų, kurių išmetimas bus apribojamas, yra HCl, SO₂ ir azoto oksidai, NO_x. Šiuo metu pramoninėje aplinkoje įrengtas tik nedidelis skaičius DNKS HCl matuoti, o šių sistemų patikimumas dar turi būti įrodytas, kaip pastebėjo Buonicore straipsnyje "Bandymai su oro užterštumo kontrolės įrengimais ir kenksmingų atliekų deginimo krosnių nenutrūkstamos kontrolės sistema", Journal of Hazardous Materials, 1989 metai, 22 tomas, 223-242 puslapiai.

1989 metų gruodyje JAV Aplinkos apsaugos agentūra (EPA) paprašė pakomentuoti "ar būtų įmanoma nenutrūkstama išmetamo HCl kontrolė ir kokie praktiniai reikalavimai chloro analizei atliekose, tikslu apriboti HCl išmetimą". Pramoninių ir komunalinių atliekų tyrimo komitetas atsakė, kad iš penkių kontrolės įtaisų, kuriuos Aplinkos apsaugos agentūra laikė priimtinais, tik vienas buvo patikimas. Komitetas pastebėjo, kad prietaiso, pagaminto Vokietijoje, kuriame panaudota infraraudona technologija,

eksploatacija ligi šiol neatitinka reikalavimų. Komitetas padarė išvadą, kad nenutrūkstant HCl kontrolė gali būti pritaikoma dideliuose objektuose, bet netinkama mažesniuose.

Daug išmetamų iš kaminų dujų parametrų gali būti panaudota, įvertinant degimo proceso pilnumą ir išmetamų dujų kontrolės sistemos pakankumą. Pavyzdžiui, O_2 , CO_2 , SO_2 ir azoto oksidų NO_x kiekis gali parodyti, ar terminio irimo procesas yra užbaigtas. Žiūrėkite Oppelt straipsnį "Kenksmingų atliekų sudeginimas. Kritinė apžvalga" (Journal of Air Pollution control and Waste Management), 1987 metai, 37 tomas, Nr. 5, 558-587 puslapiai ir C.Lee straipsnį "Kenksmingų/nuodingų atliekų sudeginimo apžvalga" tame pačiame žurnale, 1986 metai, 36 tomas, Nr. 5, 922-931 puslapiai, kuriuose apžvelgiamas šių dujų, kaip indikatorių, naudingumas ir dabartinės DNKS technologijos tinkamumas jų išmatavimui.

Nepilnai sudegę produktai (NSP) taip pat yra išmetamų dujų komponentai ir visai suprantamas visuomenės nerimas dėl jų galimo nuodingumo. Kaip pastebėjo K.Lee straipsnyje "Pagerintos sudeginimo sistemos darbo charakteristikų tyrinėjimas", Journal of Air Pollution Control and Waste Management, 1989 metai, 38 tomas, Nr. 12, 1542-1550 puslapiai, jų susidarymas ir NSP išmetimas nėra gerai suprastas. Nenutrūkstant kontrolė dar nėra komerciškai naudinga, nors Overton straipsnyje "Išmetamų dujų analizės metodų tobulinimas", Journal of Hazardous Materials, 1989, 22 tomas, 187-194 puslapiai, neseniai rašė apie daug žadantį mikrogręžinių dujų chromatografinį metodą.

Nenutrūkstami duomenys apie SO_2 ir HCl išmetimą gali laiduoti, kad šias dujas pakankamai neutralizavo dujų praplovimo sistema. Podlenski savo straipsnyje "Tyrinėjimai apie esamų degimo šaltinių nepertraukiamos kontrolės sistemų pritaikymą kenksmingų atliekų sudeginimo krosnims", EPA Report, Nr. 600/8-84-011a, 1984, pastebėjo, kad tokia informacija gali būti panaudota konstruojant ir paleidžiant įrenginius. Tačiau šiuo metu EPA priimta HCl kontrolės technologija yra rankinis pavyzdžių atrinkimo metodas ir vėlesnė laboratorinė analizė titravimo arba joninės chromatografijos būdu.

Siekiant pagerinti pramoninių įrenginių, perdirbančių atliekas, darbo charakteristikas ir kontroliuoti išmetamas dujas bei įvertinti jų pavojų, seniai reikalinga DNKS, efektyviai kontroliuojanti išmetamas dujas, ypač HCl.

DNKS sudaro dvi didesnės posistemės, analitinė posistemė ir pavyzdžių ėmimo posistemė, kur kiekviena iš jų turi sudaryti pilną sistemą nepertraukiamam išmetamų dujų matavimui. Buvo įvertinta daug analitinių technologijų: dujų chromatografija, furje transformavimo infraraudonoji spektroskopija, jonų judrumo spektrometrija, fotoakustinė spektroskopija ir masės spektrometrija. Vertinant komercinę pusę, masės spektrometras buvo pasirinktas analitinė posisteme. Teigiamos ir neigiamos minėtų technologijų savybės buvo aptartos Harlow ir kitų straipsnyje "Nepertraukiamos dujų išmetimo kontrolės sistemos projektas pramonės įrengimuose, recirkuliuojančiuose kenksmingas atliekas". (Proceedings, Hazardous Materials Control Research Institute), Great Lakes 90, Cleveland, OH, 285-289 puslapiai, 1990.

Kaip jau minėjome, yra žinomas DNKS panaudojimas tokių junginių, kaip O_2 ir azoto oksidų, NO_x , kontrolei. Šie junginiai gali patekti į analitinį aparatą jiems atvėsus iki supančios aplinkos temperatūros. Be to, šios medžiagos nėra labai reaguojančios, dėl to šių junginių pavyzdžių paėmimo sistema yra santykinai nesudėtinga. Nereikalinga šildymo sistema, o medžiagos dalelės atskiriamos vandeniui. Tačiau įprastas pavyzdžių paėmimo būdas netinka tokiems junginiams, kaip HCl.

Išradimo atskleidimas

Šio išradimo tikslas yra aprūpinti masės spektrometro darbu grindžiamą nenutrūkstamo veikimo dujų išmetimo kontrolės sistemą pašildyta pavyzdžių paėmimo sistema. Sekantis išradimo tikslas - įgalinti DNKS nenutrūkstamai matuoti bent jau O_2 , CO_2 , SO_2 , NO_x ir HCl. Kitas šio išradimo tikslas yra sukonstruoti pašildytą pavyzdžių paėmimo posistemę, kuri išlaikytų HCl garų stadijoje, apsaugotų nuo oksidavimosi ir iki minimumo sumažintų problemas su HCl reagavimo savybe.

Vienas šio išradimo įkūnijimas yra išmetamų dujų srauto, turinčio savyje HCl, nenutrūkstantis kontrolės procesas. Šio proceso eiga:

- išmetamų dujų pavyzdžio paėmimas iš dujų srauto;
- pavyzdžio perdavimas pavyzdžio perdavimo linija srauto viduje, išlaikant reikiamą pavyzdžio temperatūrą;
- pavyzdžio karštas filtravimas;
- filtruoto pavyzdžio perdavimas per įkaitintą perdavimo liniją į įkaitintą analizavimo įrenginį;
- filtruoto pavyzdžio srovės greičio palaikymas mažiausiai 10 litrų per minutę;
- filtruoto pavyzdžio analizavimas masės spektrometrija.

Per visą procesą pavyzdys laikomas nemažesnėje kaip 190°C temperatūroje.

Kitas išradimo įgyvendinimas yra sistema, pateikianti išmetamų dujų srauto atskirų komponentų, susidedančių iš dujų mišinio, garų ir kietų medžiagų dalelių, pavyzdžius. Sistemą sudaro:

- pavyzdžių ėmimo priemonės dujų srauto viduje, nenutrūkstamam srauto pavyzdžių ėmimui;
 - vamzdynas dujų srauto linijoje su pavyzdžių ėmimo priemonėmis, vamzdyną kaitina srautas;
 - įkaitinta filtravimo sistema srauto linijoje su vamzdynu, filtravimo sistema atskiria medžiagos daleles iš pavyzdžių;
 - bent viena įkaitinta perdavimo linija srauto linijoje su įkaitinta filtravimo sistema;
 - analizatorius srauto linijoje su perdavimo linija, analizatorių sudaro įkaitintas pavyzdžio siurblys ir įkaitintas kapiliarinis įvadas pavydžiui įvesti į masės spektrometrą, siurblys yra arti kapiliarinio įvado, prieš srautą nuo jo ir palaiko srauto greitį 10 litrų per minutę pavyzdžių ėmimo sistemos viduje.
- Pavyzdžių ėmimo sistema, vamzdynas, įkaitinta filtravimo sistema, įkaitinta perdavimo linija ir pavyzdžių siurblys laikomi ne mažesnėje kaip 190°C temperatūroje.

Trečias išradimo įkūnijimas yra išmetamų dujų nenutrūkstamos kontrolės sistema, susidedanti iš jau aprašytos įkaitintos pavyzdžių ėmimo sistemos ir masės spektrometro.

Trumpas brėžinių aprašymas

Paveiksle 1 parodyta pavyzdžių paėmimo posistemės schema.

Paveikslo 2 grafikai rodo masės spektrometro jautrumo HCl pagerėjimą po spektrometro modifikacijos.

Paveiksle 3a pavaizduotas zondo prijungimas pavyzdžių paėmimo posistemėje ir (b) standartinių dujų prijungimas pavyzdžių paėmimo sistemoje kalibravimo tikslams.

Paveiksle 4 yra O_2 ir HCl koncentracijos grafikas laike, gautas atliekant kalibravimo paklaidos patikrinimus pirmame pavyzdyje.

Paveikslas 5a rodo O_2 ir HCl reakcijos kreives, kada perjungiamo nuo prapučiamo oro prie išmetamų dujų prieš modifikaciją HCl analizei atlikti.

Paveikslas 5b rodo O_2 ir HCl reakcijos kreives, kada perjungiamo nuo prapučiamo oro prie išmetamų dujų po modifikacijos HCl analizei atlikti.

Paveiksle 6 parodyti HCl dujų koncentracijos ir procentinės paklaidos grafikai, gauti atliekant santykinio tikslumo patikrinimus antrame pavyzdyje.

Geriausias būdas įgyvendinti išradimą

Masės spektrometro darbu grindžiama nenutrūkstamo veikimo dujų išmetimo kontrolės sistema turi dvi posistemas: pavyzdžio paėmimo ir masės spektrometro posistemas. Masės spektrometro posistemė, kuri matuoja atskirų išmetamų dujų pavyzdžio komponentų procentinę koncentraciją, sudarytą iš masės spektrometro įrangos ir duomenų surinkimo įrengimo. Pavyzdžio paėmimo posistemės paskirtis perduoti išmetamų dujų pavyzdį į masės spektrometrą, nepakeičiant dujų būsenos ar sudėties ir garų santykio paimtame pavyzdyje.

Pavyzdžio paėmimo posistemė

Pavyzdžio paėmimo posistemės konstrukcija atitinka šiuos kriterijus:

1) visos sistemos šildymas, išvengiant vandens kondensacijos ir tuo pačiu HCl praradimo;

2) pakankamas filtravimas, atskiriant medžiagos daleles, didesnes už 1 mikroną;

3) pakankamo galingumo siurbimo sistema, perduodanti pavyzdį iš kamino su minimaliu užlaikymu;

4) patogus eksploatavimas.

Schematiškai parodyta šio išradimo pateikta pavyzdžio paėmimo sistema. Pavyzdžio paėmimo zondas (30 mikronų filtras, sumontuotas ant nerūdijančio plieno vamzdžio), įtaisytas išmetimo kamino viduje apytikriai 8 kamino diametrų atstumu aukštyje nuo ventiliatorių, varančią srautą išmetimo kaminu, vamzdyno įėjimo ir 8 kamino diametrų atstumu žemyn nuo kamino galo. Pavyzdžio linija eina kamino viduje ir ten esanti šiluma palaiko reikiamą pavyzdžio temperatūrą, tokiu būdu nereikalinga ilga perdavimo linija, kuri turėtų būti kaitinama ir eksploatuojama. Pavyzdžio linija eina iš pavyzdžio zondo į įkaitintą apvalkalą, sumontuotą prie kamino sienos, kuris palengvina zondo tvirtinimą ir suteikia galimybę pajungti standartines dujas, naudojamas kalibravimui ir tikrinimui.

Prie kamino pagrindinio pavyzdžio linija įeina į antrą įkaitintą apvalkalą, kuris talpina pirmą eilę filtrų, turinčių pirmą filtrą, geriau cikloninį, skirtą didelėms dalelėms atskirti, antrą filtrą, geriau keraminį stiklo mikropluošto filtrą, skirtą mažoms dalelėms atskirti. Mažomis dalelėmis laikomos apytikriai nuo 5 iki 0,1 mikrono dydžio dalelės. Kompresorius gali būti prijungtas prie pirmo filtro, periodiniam sistemos prapūtimui, kad išvengti pavyzdžio linijos ir filtro užkimšimo. Išmetamų dujų pavyzdys toliau eina per įkaitintą perdavimo liniją į įkaitintą analizavimo įrenginį.

Įkaitintas analizavimo įrenginys susideda iš siurblio, geriau garo srovės siurblio, skirto perduoti nuo masės spektrometro prieš srautą į apvalkalą 10 litrų per minutę, geriau 15 litrų per minutę, išmetamų dujų pavyzdžio, ir iš įkaitinto kapiliarinio vamzdelio, skirto pavyzdžio įvedimui į masės spektrometrą. Analizavimo įrenginys gali turėti antrą eilę filtrų tolesniam dalelių atskyrimui. Geriau, kada antros filtrų eilės pirmas filtras būtų cikloninis, didesnėms dalelėms atskirti ir antras būtų keraminis filtras mažoms dalelėms atskirti. Tik mažesnės nei 0,1 mikrono dalelės praei-

na pro galutinį filtrą. Po filtravimo išmetamų dujų pavyzdys gali būti suskaidytas ir nukreiptas į bendrą angliavandenilinių analizatorių. Antras siurblys, geriau diafragminis siurblys su priešspaudiminiu reguliatoriumi prie išėjimo pusės, laiduoja, kad atitinkamas pavyzdžio srautas būtų paduodamas į masės spektrometrą. Nufiltruotas išmetamų dujų pavyzdys gali būti sujungtas su masės spektrometru per kontroliuojamą kompiuteriu 17-os padėčių vožtuvą, kuris taip pat gali turėti prijungimą prie masės spektrometro kalibravimo dujų.

Lemiamą reikšmę HCl analizės tikslumui turi pavyzdžio palaikymas atitinkamoje temperatūroje. Mažiausias atšalimas, kuris įgalintų vandens kondensaciją, ne tik pašalintų HCl, bet ir sukeltų dalelių iškritimą iš srauto ir užsikimšimą. HCl analizei sistema įkaitinama iki ne mažesnės kaip 190° temperatūros. Be to, HCl yra labai reaguojanti medžiaga ir ji gali oksiduotis. Aukšta temperatūra užtikrina HCl būseną garų fazėje ir pašalina oksidavimosi problemą.

HCl reagavimo savybė gali sukelti "sienos poveikį" prie paviršių adsorbcijos ir desorbcijos. Šio poveikio sumažinimui svarbią reikšmę turi konstrukcinės medžiagos. Geriau naudoti tefloną ir nerūdijančias medžiagas, jos turi mažiausią polinkį HCl adsorbcijai.

Masės spektrometre padaryti sekantys pakeitimai, sumažinantys HCl adsorbciją ir pagerinantys jautrumą. Pirma, rotacinio vožtuvo rotorius ir masės spektrometro antgalis, paprastai pagaminti iš grafito ir "vespel" sudėtinių dalių, pakeisti komponentai pagamintais iš teflono. Antra, masės spektrometro jonizatorius, turintis didelį paviršiaus plotą, pakeistas "atviru" jonizatoriumi. Pagamintu iš vielos tinklo, sumažinančiu paviršiaus plotą, galintį adsorbuoti/desorbuoti HCl masės spektrometre.

Paveiksle 2 parodyta masės spektrometro jautrumo HCl pagerėjimas po jo modifikacijos. Žemesnė kreivė, pažymėta "Initial" (Pradinis), rodo jautrumą prieš modifikaciją. Vidurinė kreivė, pažymėta "Teflon" (Teflonas), rodo pagerėjimą po medžiagų pakeitimo. Viršutinė kreivė, pažymėta "OpenIonozer" (atviras jonizatorius), rodo pagerėjusį jautrumą su atviro ekrano jonizatoriumi.

Pavyzdžio srauto greitis, pasirodo, taip pat turi įtakos HCl adsorbcijai. Anksčiau Nelsonas rašė, kad HCl turi savybę adsorbuotis į medžiagų paviršius, kada srauto greitis mažesnis už 10 litrų

per minutę. Žiūrėkite Nelson "Nepertraukiamas HCl, išmetamo iš atliekų sudegimo įrenginių, matavimas". Oro užteršimo kontrolės asociacijos tarptautinės konferencijos tema "Komunalinių, pramoninių ir sanitarinių atliekų terminis apdirbimas" darbai (Proceedings, air Pollution Control Association International Speciality Conference on the Thermal Treatment of Municipal, Industrial and Hospital Waste) Pitsburgas, Pensilvanija, 183 puslapis, 1987 metai.

Nors srauto greitis nuo pavyzdžio šaltinio išmetimų kamine iki diafragminio siurblio išėjimo buvo 15 litrų per minutę, jo greitis smarkiai krinta rotaciniame vožtuve. Todėl kvarcinis kapiliarinis masės spektrometro įėjimas buvo perkeltas nuo bendro rotacinio vožtuvo išėjimo prie diafragminio siurblio išėjimo, kur srauto greitis yra aukštas. Šiame išradime, naudojant srauto greitį didesnę nei 10 litrų per minutę, geriau 15 litrų per minutę, sumažinama adsorbcijos tendencija.

Santykinio tikslumo dėl HCl patikrinimai buvo pakartoti su patobulinta aparatūra ir įėjimo konfigūracija. 6 lentelės duomenys rodo, kad santykinis tikslumas dėl HCl, pritaikius naują įėjimo formą, buvo 5,8 %, tai atitinka EPA reikalavimus.

Masės spektrometro posistemė

Naudojamas šiame išradime masės spektrometras nenutrūksta ir įveda dujų srautą tiesiai į analizatorių ir kontroliuoja būdingą jonų intensyvumą kiekvienam srauto komponentui. Pirmenybė teikiama masės spektrometrui Questor Process Analyzer, pagamintam Extel Corporation of Pittsburg, Pensilvanija.

Kada pavyzdys įeina į masės spektrometro vakuuminę kamerą, jis praeina pro elektronų smūginės jonizacijos lauką. Atitinkama pavyzdžio molekulių procentinė dalis susiduria su elektronais, tokiu būdu susidaro teigiamai užkrauti molekuliniai jonai ir fragmentiniai jonai. Taip gauti jonai elektriškai pašalinami iš jonų lauko, naudojant eilę linzių ir nukreipiami į keturgalį masės filtrą, kuris atskiria jonus priklausomai nuo jų masės ir krūvio santykio. Masės spektras, jonų intensyvumo diagrama, palyginus su masės ir krūvio santykiu, kiekvienam komponentui yra vieninteliai. Masės

spektrometrijoje kiekvieno komponentų analizei pasirenkamas atskiras jonas. Tuo atveju, kai jono intensyvumas priklauso nuo keleto srauto komponentų, dominantis komponentas paskaičiuojamas matematiškai pagal interferuojančių komponentų jonų aktyvumo skirtumą.

Komponentai, kuriuos reikia kontroliuoti, lengvai atrenkami, naudojant masės spektrometro duomenų sistemą. Šiame išradime nenutrūkstamai galima kontroliuoti SO_2 , azoto oksidus (NO), HCl, Cl_2 , N_2 , O_2 , CO_2 ir Ar. Šių aštuonių komponentų analizė atliekama kas trys sekundės, duomenys parodomi vietoje ir siunčiami į įrengimų kontrolės kompiuterį. Aparatas kalibruojasi automatiškai pats, naudodant žinomus standartinius mišinius, kurie yra sujungti su rotaciniu vožtuvu. Kalibravimas užima apie 10 minučių.

Patikimumas

DNKS priežiūra yra minimali. Masės spektrometras reikalauja tiktai įprastinio valymo ir priežiūros. Pavyzdžio paėmimo sistema neparodė jokių oksidavimosi ženklų per visą jos konstravimo ir tikrinimo periodą ir reikalauja minimalios priežiūros, susidedančios iš sistemos kasdienio prapūtimo ir periodiško filtrų sistemos pakeitimo. Filtrai keičiami du-tris kartus per mėnesį ir tai atliekama per vieną valandą.

Šie pavyzdžiai skirti šio išradimo paaiškinimui.

Pavyzdžiai

Šie pavyzdžiai palygina ir parodo sistemos kontrastus, naudodant patobulintą ir nepatobulintą aparatūrą HCl analizei, aprašytai aukščiau. Pirmame pavyzdyje naudojama nepatobulinta aparatūra, antrame pavyzdyje parodyti modifikuotos sistemos rezultatai.

Kalibravimo dreifo, kalibravimo paklaidos ir santykinio tikslumo (ST) patikrinimo metodus, naudojamus šiuose pavyzdžiuose, apibrėžė Aplinkos apsaugos agentūra 40 CFR (60 dalis, priedas B, 3 ir 4 specifikacijos) ir EPA HCl veikimo specifikacijos projektas.

Šie metodai trumpai apžvelgti žemiau.

Pavyzdžio įvedimas

Standartinės dujos įvedamos dviem būdais. Pirmas: įvedant dujas į masės spektrometrą tiesiogiai, cilindrai buvo prijungti prie rotacinio vožtuvo (žiūrėkite pav. 1). Taip įvedamos standartinės dujos aplenkia visas paėmimo sistemos dalis, naudojamas pavyzdžiui paimti ir išlaikyti jį reikiamoje būsenoje ir parodo masės spektrometro galimybes. Antras: įvedant dujas per pavyzdžio paėmimo sistemą, standartinių dujų cilindrai prijungiami prie zondą palaikančio apvalkalo. 3a paveikslas rodo normalų zondo prijungimą prie kamino. Pavyzdžio sistemos charakteristikos įvertinimo bandymams buvo atjungtas zondo filtras ir jo vietoje įstatytas trišakis (3b paveikslas). Standartinių dujų cilindras buvo prijungtas prie trišakio vienos pusės ir cilindro spaudimas susilygino su atmosferos spaudimu, kol dujos tekėjo iš trišakio.

Tai užtikrina pakankamą pavyzdį pavyzdžio paėmimo sistemoje be padidinto spaudimo sistemos.

Kalibravimo dreifo patikrinimas

Kalibravimo dreifo patikrinimas įvertina DNKS kalibravimo stabilumą laikui bėgant. Patikrinimas atliekamas nulinio ir aukšto lygio standartams. Po aparatūros kalibravimo įvedami standartai per pavyzdžio paėmimo sistemą ir imamas nulinio laiko matavimas. Po 24 valandų, per kurias joks aptarnavimas, remontas ar reguliavimas neatliekamas, vėl įvedami standartai ir atliekamas antras matavimas. Po 24 valandų matavimo aparatūra kalibruojama ir vėl pradeda ma nuo nulinio matavimo. Patikrinimas paprastai kartojamas septynias dienas iš eilės.

Kiekvienam 24 valandų periodui kalibravimo dreifas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$\text{Kalibravimo dreifas} = \frac{d}{\text{diapazono dydis}} \times 100;$$

$$d = (\text{nulinio laiko matavimas}) - \text{matavimas po 24 valandų};$$

diapazono dydis = aukščiausia DNKS matavimo diapazono riba, apskaičiuota šiam įrenginiui.

Kalibravimo paklaidos patikrinimas

Kalibravimo paklaidos patikrinimas atliekamas įvertinti DNKS tikslumą ir tiesiškumą visame matavimų diapazone. Po kalibravimo didžiausiai koncentracijai, nulinis, vidutinis ir aukštas standartų lygiai įvedami per pavyzdžio paėmimo sistemą, kiekvienas lygis įvedamas tris kartus.

$$\text{Kalibravimo paklaida} = \frac{\bar{d}}{\text{diapazono dydis}} \times 100;$$

$\bar{d}$ = skirtumas tarp DNKS reakcijos ir žinomos etaloninės koncentracijos.

Santykinis tikslumas

Santykinio tikslumo patikrinimas atliekamas tikslu patikrinti kalibravimo techniką ir patvirtinti DNKS tinkamumą atlikti tikslius matavimus. DNKS matavimas lyginamas su etaloniniu matavimu, gautu naudojant EPA priimtą Eksploatacinio bandymo metodą (EBM). Įvertinant kiekvieną komponentą paprastai atliekami mažiausiai devyni bandymai.

$$\text{Santykinis tikslumas} = \frac{d \pm PK}{EBM}$$

($\bar{d}$) - skirtumo tarp DNKS ir EBM matavimų absoliutus dydis

PK - patikimumo koeficiento absoliutus dydis $t_0, 976 S \frac{d}{n}$

EBM - vidutinis etaloninis matavimas.

Pirmas pavyzdys

Šiame pavyzdyje buvo įvertinti tikslai O_2 , CO_2 ir SO_2 , panaudojant DNKS be aparatūros patobulinimo, kuris užtikrintų tikslų HCl išmatavimą, kaip buvo aprašyta aukščiau. Kaip rodo rezultatai žemiau, sistemos konfigūracija, naudojama šiuose bandymuose, netinkama tiksliai HCl matavimui.

DNKS konfigūracija

Buvo įvertinti tikslai O_2 , CO_2 ir SO_2 , kadangi HCl pavyzdžiai

nebuvo prieinami dėl ilgo perdavimo laiku nuo dujų šaltinio. Pirmoje lentelėje palyginama standartų deviacijos, gautos įvedant pavyzdžius tiesiai į masės spektrometrą ir per pavyzdžio paėmimo sistemą. Duomenų palyginimas gerai parodo, kad pavyzdžio paėmimo sistema nesumažina masės spektrometro reakcijos.

1 lentelė

	Koncentracija procentais	Tiesioginis įvedimas		Įvedimas per pavyzdžio sistemą	
		standarto deviacija	santykinė standarto deviacija, % RSD	standarto deviacija	santykinė standarto deviacija, % RSD
O ₂	8,438	0,009	0,11	0,012	0,15
CO ₂	5,259	0,009	0,16	0,008	0,15
SO ₂	0,102	0,002	0,26	0,001	0,23

$$\% \text{ RSD} = \frac{\text{standarto deviacija}}{\text{koncentracija \%}} \times 100$$

Kalibravimo dreifo patikrinimas buvo atliktas išmatuoti DNKS kalibravimo stabilumą laikui einant.

Antroje lentelėje rezultatai rodo, kad vidutinis kalibravimo dreifas dėl O₂, CO₂ ir SO₂, atlikus septynis matavimus mažiausiai dešimt kartų geresnis, nei to reikalauja EPA.

2 lentelė

Kalibravimo dreifo patikrinimai

Komponentas	Bandyta koncentracija procentais	Vidutinis MS dreifas	EPA reikalavimai
O ₂	0,00	0,02	0,5% nuo etalono
O ₂	18,11	0,04	0,5% nuo etalono
CO ₂	0,00	0,00	0,5% nuo etalono
CO ₂	11,21	0,05	0,5% nuo etalono
SO ₂	0,00	0,02	2,5% diapazono dydžio
SO ₂	0,248	0,04	2,5% diapazono dydžio

Kalibravimo paklaidos patikrinimas buvo atliktas dėl O_2 , CO_2 ir HCl , kad įvertinti DNKS tikslumą ir tiesiškumą visame matavimų diapazone. Rezultatai trečiojoje lentelėje rodo, kad kalibravimo paklaidos visiems komponentams atitinka EPA reikalavimus, kada skaičiavimai atlikti naudojantis EPA formule. Tačiau kalibravimo paklaida dėl HCl yra žymiai didesnė nei paklaidos dėl O_2 , CO_2 ir SO_2 .

3 lentelė

Kalibravimo paklaidos patikrinimai

Komponentas	Bandyta koncentracija %	MS paklaida	EPA reikalavimai
O_2	0,00	0,03	Nereikalaujama
O_2	8,40	0,11	" "
O_2	18,11	0,08	" "
CO_2	0,00	0,03	" "
CO_2	5,35	0,76	" "
CO_2	11,21	0,13	" "
SO_2	0,00	0,22	" "
SO_2	0,103	0,00	" "
SO_2	0,248	0,44	" "
HCl	0,00	3,3	5,0% diapazono dydžio
HCl	0,0596	2,1	5,0% "
HCl	0,1560	2,1	5,0% "

4a lentelė rodo masės spektrometro reakciją į tiesioginį vidutinio lygio HCl ir O_2 pavyzdžių įvedimą. Abiem atvejais paklaidos yra visiškai mažos, nors buvo pažymėta, kad HCl užėmė žymiai daugiau laiko pasiekti pusiausvyrą nei O_2 .

4a lentelė

Kalibravimo paklaida
Pavyzdžiai įvesti tiesiai į MS

Komponentas	Nustatytas dydis	Išmatuotas dydis	d	Paklaida %
O ₂ (koncentracija %)	8,40	8,44	0,04	0,48
HCl	596	593	3	0,50

4b lentelėje parodyta kalibravimo paklaida, kada pavyzdžiai buvo įvesti per pavyzdžio ėmimo sistemą.

4b lentelė
Kalibravimo paklaida
Pavyzdžiai įvesti per pavyzdžio paėmimo sistemą

Komponentas	Nustatytas dydis	Išmatuotas dydis	d	Paklaida %	Padaryti pakeitimai
O ₂ (koncentracija %)	8,40	8,42	0,02	0,24	Nulis - vidutinis
O ₂	8,40	8,44	0,04	0,48	Aukštas - vidutinis
O ₂	8,40	8,42	0,02	0,24	Nulis - vidutinis
HCl (ppm)	5966	475	121	20,3	Nulis - vidutinis
HCl	596	679	83	13,9	Aukštas - vidutinis
HCl	596	509	87	14,6	Nulis - vidutinis

O₂ duomenys gerai palyginami su tais, kurie gauti prie tiesioginio įvedimo. HCl duomenys, palyginus yra labai blogi ir atrodo tai priklauso nuo paskutinės dujų analizės. Pavyzdžiui, kada daromas keitimas nuo nulio iki vidutinio standarto, matavimų parodymas buvo žemas, ir matavimų parodymas buvo aukštas, kai buvo keičiama nuo aukšto iki vidutinio standarto.

HCl ir O₂ koncentracijos diagrama gauta, atliekant kalibravimo paklaidos patikrinimus, parodyta 4 paveiksle ir toliau patvirtina

lėtą sistemos reagavimą į HCl. Diagrama rodo masės spektrometro reakciją, kada įvedamas vidutinis ir aukštas pavyzdžio lygis. Kiekvienas grafiko taškas atitinka vidutiniškai vienos minutės spektrometro parodymus. O_2 sureagavo į dujų standarto pasikeitimą per vieną minutę ir pasiekė nustatytą koncentraciją mažiau kaip per tris minutes, tuo tarpu kai HCl nepasiekė nustatyto dydžio praėjus 15 minučių nuo dujų srauto pradžios.

Santykinio tikslumo patikrinimai, patvirtinantys DNKS tinkamumą atlikti tikslus matavimus, buvo pravesti tolesniam DNKS galimybių įvertinimui atlikti dominančių dujų analizę. 5 lentelėje rezultatai rodo, kad O_2 , CO_2 ir SO_2 matavimų santykinis tikslumas neišeina už nustatytų EPA ribų.

5 lentelė

Santykinio tikslumo patikrinimai

Komponentai	MS RA %	EPA reikalavimai
O_2	3,8	20,0
CO_2	2,5	20,0
SO_2	5,8	20,0
HCl	22,1	20,0

Antras pavyzdys

Tolesni bandymai buvo padaryti su patobulintais įrengimais HCl analizei atlikti.

5a paveikslo grafikas rodo O_2 ir HCl reakcijos kreives, kada buvo perjungama nuo prapūtimo oro prie išmetamų dujų O_2 ir HCl užlaikymai buvo atitinkamai 36 ir 45 sekundės. O_2 išsilygino apytikriai per 75 sekundes, o HCl neišsilygino ir per 93 sekundes. 5b paveikslas rodo, kad modifikavus kvarcinį kapiliarinį įėjimą, aprašytą aukščiau, O_2 ir HCl užlaikymo laikas buvo 27 sekundes ir kad O_2 ir HCl pasiekė pusiausvyrą atitinkamai per 39 ir 54 sekundes.

Santykinio tikslumo patikrinimai dėl HCl buvo pakartoti su patobulintu aparatu ir įėjimo konfigūracija. 6 lentelėje duomenys rodo, kad santykinis tikslumas dėl HCl, gautas dėka naujos konfigūracijos, buvo 5,8 %, tai atitinka EPA reikalavimus. Tačiau yra platus paklaidos svyravimas, nuo mažiausios 0,4 % iki aukščiausios 10,9 % paklaidos.

6 lentelė
HCl santykinis tikslumas

Bandymai	PTM (ppm)	MS (ppm)	d (ppm)	Paklaida procentais
1	546	525	21	3,8
2	650	712	-62	9,5
3	721	800	-79	10,9
4	731	671	60	8,2
5	845	821	24	2,8
6	921	1009	4	0,4
7	1101	1097	4	0,4
8	1377	1382	-5	0,4
9	1385	1327	58	4,2

$$RA = 5,8 \%$$

Jeigu trumpesnis HCl reagavimo laikas buvo susijęs su aukštesne santykinė paklaida, kaip rodo santykinio tikslumo duomenys, reikėtų laukti didelės paklaidos, greitai keičiantis HCl koncentracijai pavyzdžio ėmimo metu ir turėtų būti maža paklaida, kai HCl koncentracija buvo santykinai stabili.

1. Nenutrūkstamo veikimo dujų išmetimo kontrolės sistema, a p i b ū d i n a m a t u o , kad ją sudaro pavyzdžio paėmimas iš minėto išmetamų dujų, turinčių HCl srauto, minėto pavyzdžio perdavimas į pavyzdžio liniją minėtame išmetamų dujų sraute, kad minėtasis pavyzdys sušiltų iki norimos pavyzdžio temperatūros, minėto pavyzdžios karštas filtravimas, minėto pavyzdžio perdavimas per karštą perdavimo liniją į įkaitintą analizavimo įrenginį, palaikymas bent 10 litrų per minutę minėto pavyzdžio srauto greičio ir minėto pavyzdžio analizavimas masių spektrometrija, kuomet minėtas pavyzdys išlieka bent jau 190^o C temperatūroje.
2. Sistema pagal 1 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o , kad minėtasis karšto filtravimo etapas apima filtravimą per seriją filtrų, sudarančių pirmą filtrą didžiosioms medžiagos dalelėms pašalinti ir antrą filtrą mažosioms dalelėms pašalinti.
3. Sistema pagal 2 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o , kad apima antrą filtravimo etapą po minėto perdavimo etapo, kai minėtas pavyzdys perleidžiamas per antrą seriją filtrų, įrengtų minėtame analizavimo įrenginyje ir kuris sudaro pirmą filtrą didžiosioms medžiagos dalelėms šalinti bei antrą filtrą mažosioms medžiagos dalelėms šalinti.
4. Sistema pagal 3 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o , kad apima etapą, kuomet minėtas pavyzdys padalinamas į dvi dalis, pirmoji dalis nukreipiama į masių spektrometrą, o antroji dalis-į bendrąjį angliavandenilinį analizatorių.
5. Sistema pagal 4 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o , kad analizavimo etapas nepalijaujamai kontroliuoja SO₂ ,NO,HCl,Cl₂, N₂ , CO₂ ir Ar.
6. Sistema pagal 1 apibrėžties punktą , a p i b ū d i n a m a t u o , kad analizavimo etapas nepalijaujamai kontroliuoja SO₂, NO, HCl, Cl₂, N₂, CO₂ ir Ar.
7. Sistema pagal minėtus apibrėžties punktus, a p i b ū d i n a m a t u o , kad ją kompoziciniu atžvilgiu reprezentatyviems išmetamų dujų srauto, sudaryto iš dujų, garų ir medžiagos dalelių, dujinio komponento pavyzdžiams teikti sudaro pavyzdžių paėmimo priemonės dujų srauto viduje nepalijaujamam pavyzdžių paėmimui iš minėto srauto , vamzdynas srauto linijoje su minėtomis pavyzdžių ėmimo priemonėmis, kai minėtą vamzdyną kaitina minėtas išmetamų dujų srautas, karšto filtravimo priemonės srauto linijoje su minėtu vamzdynu, kai minėtos filtravimo priemonės skirtos šalinti medžiagos dalelėms iš minėtų pavyzdžių, bent viena įkaitinta perdavimo linija srauto linijoje su minėtomis karšto filtravimo priemonėmis, analizavimo priemonės srautų linijoje su minėta perdavimo linija, analizavimo priemonės esant sudarytomis iš įkaitinto pavyzdžio siurblio ir įkaitinto kapiliarinio įvado pavyzdžiui įvesti į masių spektrometrą, kai minėtas siurblys įrengtas arti kapiliarinio įvado prieš

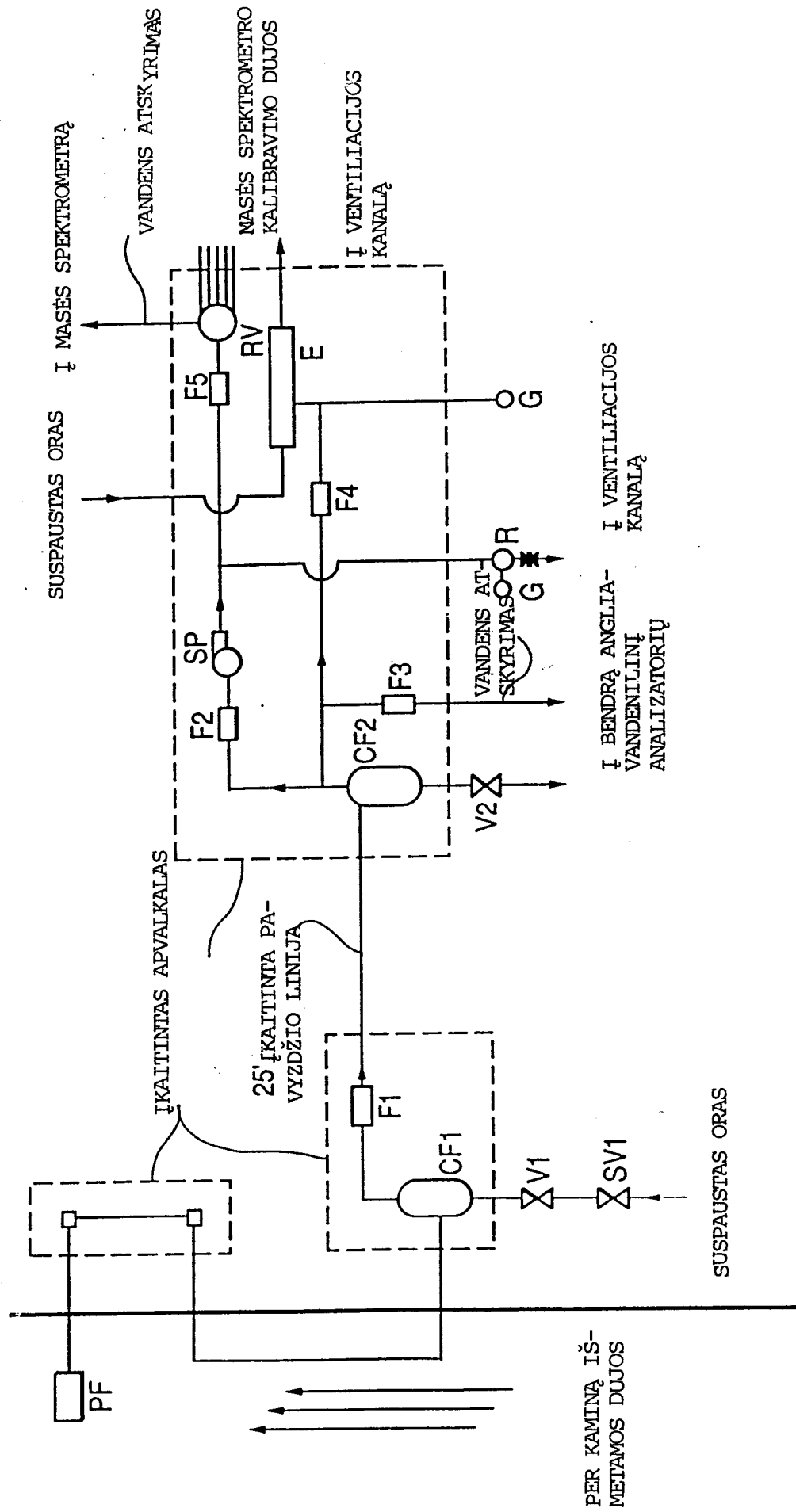
18.

srautą nuo jo ir palaiko 10 litrų per min. srauto greitį minėtoje sistemoje, kur pavyzdžių paėmimo priemonės, vamzdynas, karšto filtravimo priemonės, įkaitinta perdavimo linija ir minėtas siurblys laikomos bent jau 190°C temperatūroje.

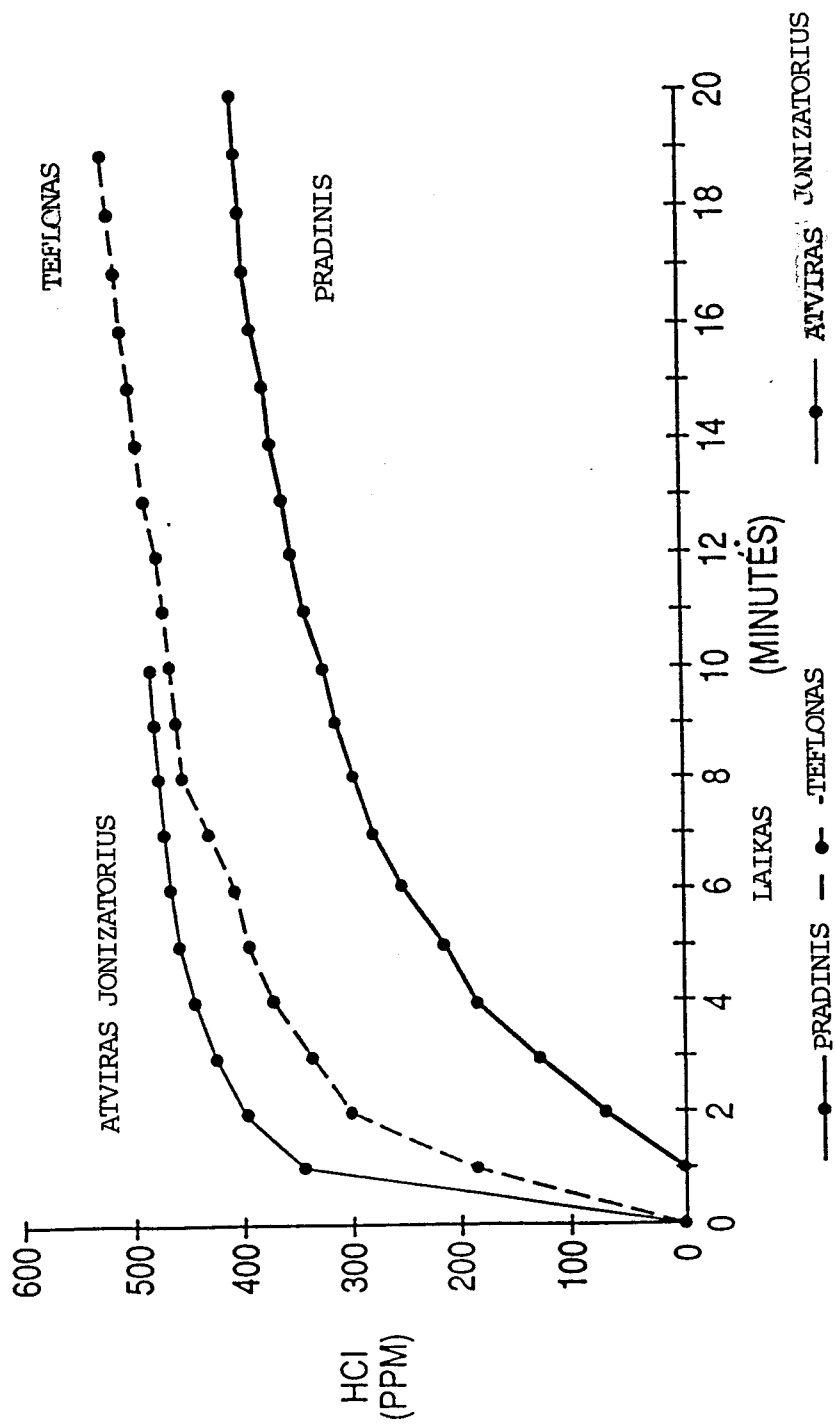
8. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad minėtasis siurblys palaiko bent 15 litrų per minutę srauto greitį.
9. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad minėtosios pavyzdžio ėmimo priemonės sudarytos iš 30 mikronų filtro, sumontuoto ant metalinio vamzdžio.
10. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad minėtasis išmetamų dujų srautas varomas kaminu bent vieno ventiliatoriaus, jam nukreipiant išmetamas dujas į minėtą kaminą ties ventiliatoriaus įvadu, minėtomis pavyzdžio ėmimo priemonėmis esant įtaisytoms maždaug 8 kamino diametrų atstumu, pasroviui nuo minėto ventiliatoriaus įvado.
11. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad minėtas išmetamų dujų srautas varomas kaminu bent vieno ventiliatoriaus, minėtam kaminui turint išmetimo galą, minėtomis pavyzdžių ėmimo priemonėmis esant įtaisytoms maždaug 8 kamino diametrų atstumu pasroviui nuo minėto kamino išmetimo galo.
12. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad minėta sistema apima įkaitintą apvalkalą tarp minėtų pavyzdžio ėmimo priemonių ir minėtų karšto filtravimo priemonių, minėtam apvalkalui esant sudarytam iš priemonių minėtomis pavyzdžių ėmimo priemonėmis palaikyti.
13. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad ją sudaro įkaitintas apvalkalas tarp minėtų pavyzdžio ėmimo priemonių ir minėtų karšto filtravimo priemonių, minėtam apvalkalui esant sudarytam iš priemonių dujoms įvesti į minėtą sistemą priešinga pavyzdžio srautui minėtoje sistemoje kryptimi.
14. Sistema pagal 7 apibrėžties punktą, a p i b ū d i n a m a t u o, kad ją sudaro įkaitintas apvalkalas tarp minėtų pavyzdžių ėmimo priemonių ir minėtų karšto filtravimo priemonių, minėtam apvalkalui esant sudarytam iš priemonių kalibravimo dujoms įvesti į minėtą sistemą, arčiausią minėtomis pavyzdžių ėmimo priemonėmis.
15. Sistema nenutrūkstamo veikimo dujų išmetimo kontrolei, a p i b ū d i n a m a t u o, kad ji sudaryta iš sistemos pagal 7 apibrėžties punktą ir iš masių spektrometro, kuris sudarytas iš tinklelio tipo jonizavimo ekrano.
16. Sistema pagal apibrėžties punktą 7, a p i b ū d i n a m a t u o, kad ji sudaryta iš kompiuterio valdomo daugiapozicinio vožtuvo srauto linijoje su minėtu masių spektrometru, kur minėtas daugiapozicinis vožtuvas pagamintas iš nerūdijančio plieno ir teflono.

KAMINO SIENA

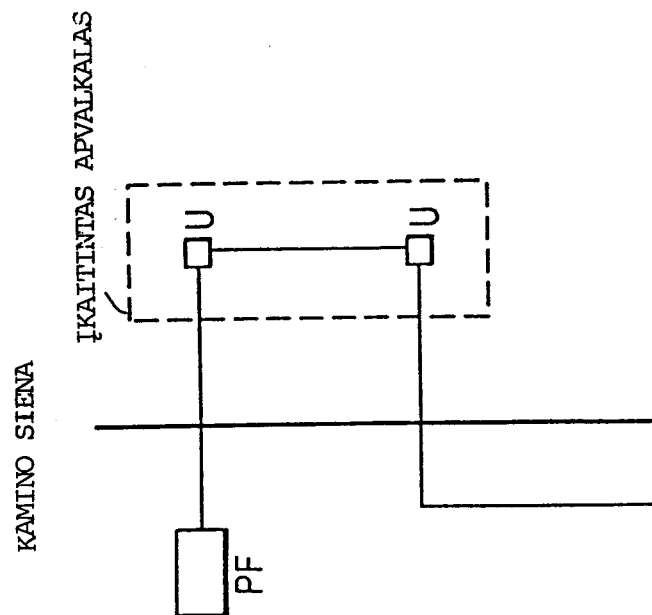
1 BRĖŽINYS



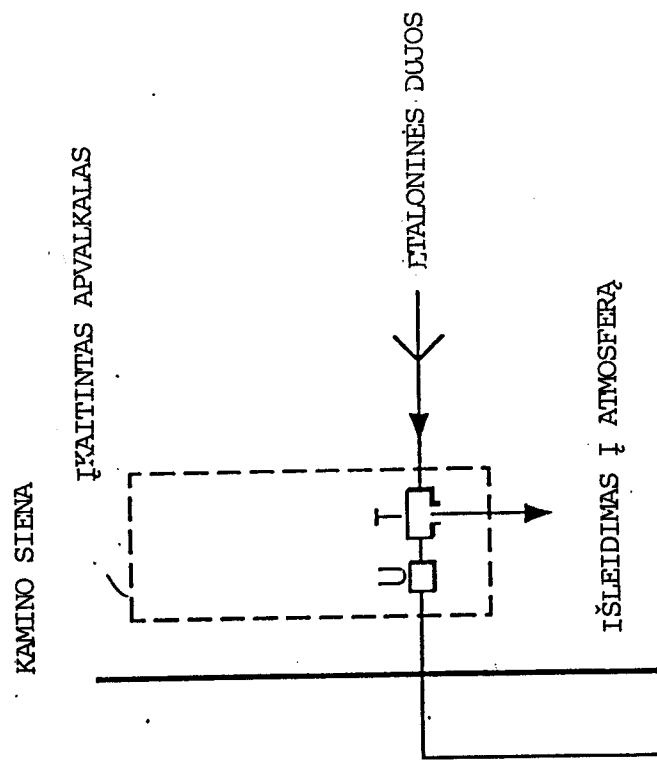
2 BRĖŽINYS



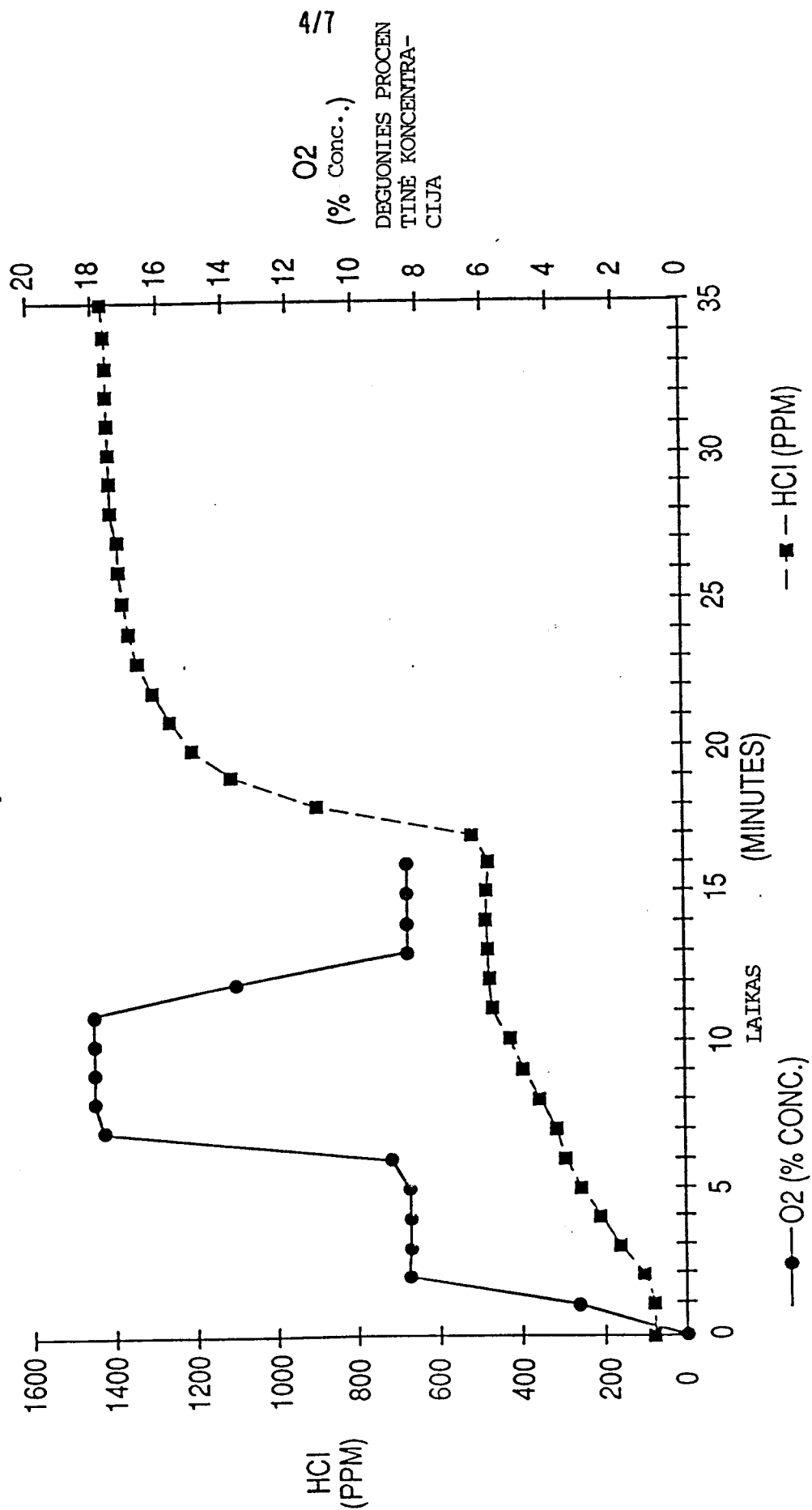
3a BRĖŽINYS

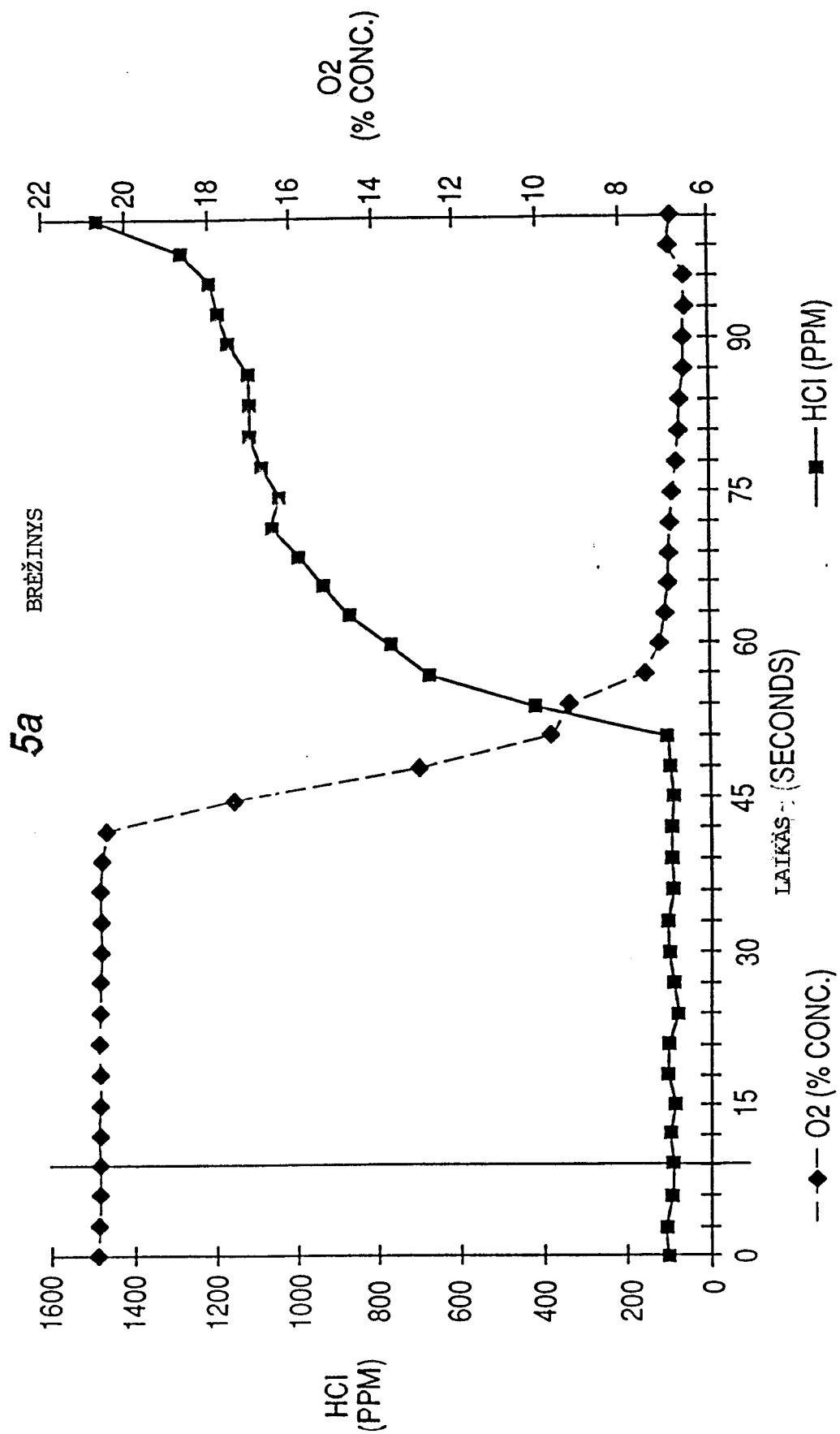


3b BRĖŽINYS



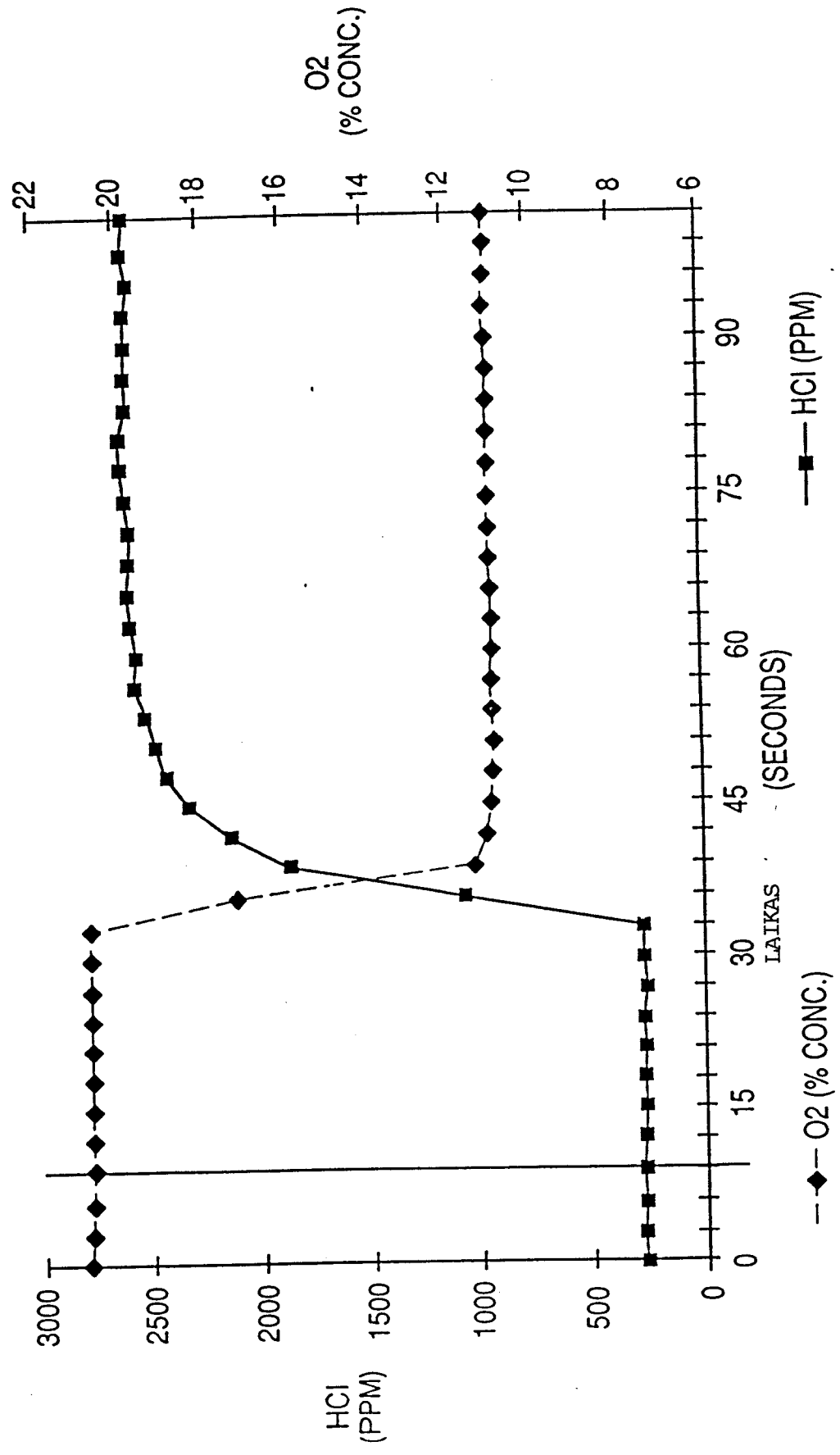
4 BRĖŽINYS





27

5b BRŽINYS



6 BRĖŽINYS

