



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۸۰۹

چاپ اول

۱۳۹۲

INSO

19809

1st.Edition

2014

آماده‌سازی و تجزیه عنصری پسماند مایع
خطرناک به روش فلورسانس پرتو ایکس
پراش انرژی - روش آزمون

**Preparation and Elemental Analysis of
Liquid Hazardous Waste by Energy-
Dispersive X-Ray Fluorescence-
Test method**

ICS:13.030.30

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاها صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« آماده‌سازی و تجزیه عنصری پسماند مایع خطرناک به روش فلورسانس پرتو ایکس پراش انرژی -
روش آزمون»

رئیس:

بابایی، علی اکبر
(دکترای مهندسی بهداشت محیط)

سمت و / یا نمایندگی

هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی جندی
شاپور اهواز

دبیر:

حاتمی، امیر
(فوق لیسانس شیمی)

مدیر عامل شرکت پرشیا پژوهش شریف

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

احمدپور، الهام
(لیسانس بهداشت محیط)

کارشناس بهداشت محیط معاونت بهداشت
خوزستان

تاجی، مرضیه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

خدابخش نژاد، فرزانه
(فوق لیسانس مهندسی محیط زیست)

کارشناس شرکت گروه ملی صنعتی فولاد
ایران

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

علوی بختیاروند، سید نادعلی
(دکترای مهندسی بهداشت محیط)

هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی جندی
شاپور اهواز

فتاحی نیا، مهناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

گیلاسی، فهیمه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

کارشناس شرکت پترو فناوری آسه

محمودی، اکرم
(لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت خوزستان پژوهش گستر
بردیا

مکوندی، علی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

مهرمولایی، فاطمه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف

نجفی، زینب
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

نقدی، تینا
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه		عنوان
ب		آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج		کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه		پیش گفتار
۱	۱	هدف و دامنه کاربرد
۱	۲	مراجع الزامی
۱	۳	اصول آزمون
۲	۴	مزاحمت‌ها
۲	۵	وسایل
۳	۶	مواد و/ یا واکنشگرها
۳	۷	نمونه
۴	۸	آماده‌سازی دستگاه
۴	۹	کالیبراسیون و استانداردسازی
۶	۱۰	روش انجام آزمون
۷	۱۱	محاسبات
۷	۱۲	کنترل کیفیت
۷	۱۳	دقت و انحراف
۸	۱۴	گزارش آزمون
۹		پیوست الف (اطلاعاتی) نتایج شاهد، درستی و اسپایک به بافت
۱۳		پیوست ب (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

پیش گفتار

استاندارد" آماده‌سازی و تجزیه عنصری پسماند مایع خطرناک به روش فلورسانس پرتو ایکس پراش انرژی-روش آزمون" که پیش نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت پرشیاپژوهش شریف تهیه و تدوین شده است و در بیست و چهارمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۲/۱۲/۰۶ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM D 6052: 2008, Standard Test Method for Preparation and Elemental Analysis of Liquid Hazardous Waste by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence

آماده‌سازی و تجزیه عنصری پسماند مایع خطرناک به روش فلورسانس پرتو ایکس پراش انرژی - روش آزمون

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری غلظت‌های عناصر عمده و ناچیز در پسماند مایع خطرناک (LHW^۱) به روش اسپکترومتری فلورسانس پرتو ایکس پراش انرژی (EDXRF^۲) است. این استاندارد برای اندازه‌گیری عناصر نقره، آرسنیک، باریم، برم، کادمیم، کلر، کروم، مس، آهن، جیوه، ید، پتاسیم، نیکل، فسفر، سرب، گوگرد، آنتیموان، سلنیم، قلع، تالیم، وانادیم و روی در بسیاری از نمونه‌های LHW با پایه آبی و آلی کاربرد دارد. این استاندارد برای سایر عناصر (سیلیسیم تا اورانیوم) که در بند قبل ذکر نشده‌اند، کاربرد دارد. تجزیه عنصری پسماند مایع خطرناک اغلب برای الزامات قانونی و نیازهای ویژه فرایندی اهمیت دارد. این استاندارد برای اندازه‌گیری درست و سریع عناصر عمده و ناچیز کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مرجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب-مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه-ویژگی‌ها و روش‌های آزمون
2-2 ASTM C 982, Guide for Selecting Components for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF) Systems

2-3 ASTM Data Series DS 46, X-ray Emission Wavelengths and KeV Tables for Nondiffractive Analysis

۳ اصول آزمون

یک قسمت توزین شده از آلومینای فعال و نمونه در یک محفظه اختلاط با هم ترکیب شده و تا زمانی که به خوبی مخلوط شود، تکان داده می‌شود. مخلوط حاصل به فنجان نمونه یکبار مصرف منتقل شده و برای تجزیه در اسپکترومتر قرار داده می‌شود.

1- Liquid hazardous waste

2- Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

خطوط نشری طیف K برای عناصر سیلیسیم تا باریوم و خطوط نشری طیف L برای عناصر با عدد اتمی بزرگتر از باریوم استفاده می‌شوند.

۴ مزاحمت‌ها

۱-۴ هم‌پوشانی طیفی

۱-۱-۴ نمونه‌های حاوی مخلوطی از عناصر، اغلب هم‌پوشانی خط نشری پرتو ایکس را نشان می‌دهند. آشکارسازهای سیلیسیم (لیتیم) جدید معمولاً قدرت تفکیک کافی برای به حداقل رساندن اثرات هم‌پوشانی طیفی را دارند. در مواردی که هم‌پوشانی با خط نشری وجود دارد، روش‌های برازش پیک به‌منظور حصول شدت‌های خط نشری تصحیح شده برای آنالیت موجود است. برای مثال خط $PbL\alpha$ با خط $AsK\alpha$ هم‌پوشانی دارد. برای اجتناب از این هم‌پوشانی می‌توان از خط $PbL\beta$ استفاده کرد و بنابراین خطوط AsK می‌توانند از هم-پوشانی $PbL\alpha$ تفکیک شوند. توصیه می‌شود خطوط واقعی استفاده شده برای هر عنصر خاص به‌گونه‌ای باشند که هم‌پوشانی به حداقل برسد. توصیه‌های سازنده EDXRF را انجام دهید. توصیه می‌شود برای اطلاعات بیشتر درباره وقوع هم‌پوشانی خط به مجموعه استانداردهای ASTM DS 46 مراجعه کنید.

۲-۴ مزاحمت بافت

۱-۲-۴ مزاحمت بافت در اندازه‌گیری نمونه‌های LHW با استفاده از EDXRF، محدودیت اصلی در توسعه و گسترش استفاده از این روش دستگاهی است. با استفاده از درک مناسب اصول XRF برای کنترل اثرات بافت، برای مثال رقیق‌سازی و اصلاح بافت با آمیختن لیتیم بورات و افزودن جاذب‌های سنگین می‌توان بافت را پایدار کرد. با استفاده از آلومینای کلسینه شده و اصول ذکر شده در بالا، بافت برای تجزیه کمی EDXRF پایدار می‌شود.

۲-۲-۴ توصیه می‌شود گستره پاسخ این روش آزمون نسبت به عناصر موردنظر در محدوده الزامات قانونی یا کنترل فرایند یا هر دو آستانه عمل، خطی باشد. تغییرات بزرگ غلظت عنصر و یا بافت یا هر دو جزء در نمونه-های LHW می‌تواند موجب پاسخ غیر خطی شدت پرتو ایکس در غلظت‌های افزایشی عنصر شود.

۵ وسایل

۱-۵ اسپکترومتر فلورسانس پرتو ایکس پراش انرژی، با قابلیت اندازه‌گیری طول موج عناصر فهرست شده در بند ۱. برای مشخصات سیستم به استاندارد ASTM C 982 مراجعه کنید.

۲-۵ ترازوی آزمایشگاهی، با قابلیت توزین تا ۰٫۰۰۱ g

۶ مواد و / یا واکنشگرها

در طول آزمون به غیر از موارد ذکر شده، فقط از واکنشگرهای با درجه خلوص مشخص استفاده کنید. درجات دیگر می‌توانند مشروط بر دارا بودن خلوص به اندازه کافی بالا و بدون کاهش درستی اندازه‌گیری استفاده شوند. ۱-۶ آب، به غیر از موارد مشخص شده، باید فقط از آب درجه ۲ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

۲-۶ آلومینیم اکسید (Al_2O_3)، از قبل کلسینه شده در دمای $1500^\circ C$ با مش تقریبی ۱۰۰ تا ۱۲۵ ۳-۶ استانداردهای جذب اتمی (AAS)^۱ با پایه آلی یا آبی، با غلظت 1000 mg/l برای هریک از عناصر نقره، آرسنیک، باریم، کادمیم، کروم، مس، آهن، جیوه، پتاسیم، نیکل، سرب، آنتیموان، سلنیم، قلع، تالیم، وانادیم و روی. محلول‌های استاندارد برای عناصر فهرست نشده نیز موجود هستند.

یادآوری - استانداردهای AAS معمولاً برحسب واحدهای جرم بر حجم ارایه می‌شوند. چگالی این محلول‌ها می‌تواند واحد (یک) در نظر گرفته شود، بنابراین این محلول‌ها برحسب درصد جرمی/جرمی (m/m) در نظر گرفته می‌شوند.

۴-۶ ۱- برموفتالین، تری کلروبنزن، یدوبنزویک اسید، تری اتیل فسفات و دی تیودی گلیکول، استانداردهای پیشنهادی به ترتیب برای عناصر برم، کلر، ید، فسفر و گوگرد هستند.

۵-۶ پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی پایین (PEG 400 یا معادل آن) یا آب، مورد استفاده برای تهیه شاهد روش

۶-۶ پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)^۲، بطری‌های دهانه گشاد و گرد با درپوش پیچی با ظرفیت 50 ml تا 60 ml

۷-۶ گلوله‌های اختلاط، با قطر تقریبی 1 cm از جنس فولاد زنگ نزن یا معادل آن یادآوری - به دلیل استفاده از فولاد زنگ نزن، سطح پایینی (20 mg/kg) از آلودگی با کروم، آهن یا نیکل ممکن است وجود داشته باشد. سایر مواد مناسب، تنگستن کاربید، زیرکونیوم یا تانتال می‌باشند.

۸-۶ بستر فیلم نازک

یادآوری - توصیه می‌شود کاربر یک بستر لایه نازک با حداکثر عبور و مقاوم به اجزای متداول موجود در نمونه LHW انتخاب کند. بسترهای فیلم نازک استفاده شده در این روش آزمون یک پایه پلی پروپیلنی و یک فیلم پلی استر $4 \mu\text{m}$ با خلوص بالا هستند.

۹-۶ فنجان‌های نمونه، تهیه شده

۱۰-۶ هلیم (He)، با خلوص حداقل ۹۹/۹۹ جهت تزریق گاز به مخزن برای آنالیز کلرید، فسفر و گوگرد. این خلوص عددی، یک درجه خلوص معمول هلیم است. هلیم فوق خالص برای این روش آزمون نیاز نیست.

۷ نمونه

۱-۷ به دلیل ماهیت بالقوه ناهمگن LHW، توصیه می‌شود برای اطمینان از تهیه نمونه‌های نماینده، همه

1- Atomic absorption standard
2- High density polyethylene

مراقبت‌های ممکن را به‌عمل آورید.

۸ آماده‌سازی دستگاه

- ۱-۸ دستورکارهای سازنده را برای نصب، تثبیت شرایط، آماده‌سازی و نگهداری اسپکترومتر XRF انجام دهید.
- ۲-۸ در صورت نیاز به طیف مرجع، توصیه می‌شود طیف مرجع را از استانداردهای عنصر خالص برای همه عناصر غیر پیچیده به دست آورید.
- ۳-۸ مزاحمت‌های طیفی و مزاحمت بافت فهرست شده در بند ۴ باید براساس توصیه‌های سازنده باشد.

۹ کالیبراسیون و استانداردسازی

- ۱-۹ اسپکترومتر باید با یک عنصر(های) مرجع مناسب در حداقل تواتر پیشنهادی توسط سازنده، کالیبره شود.
- ۲-۹ توصیه می‌شود استانداردهای تجزیه‌ای به‌صورت وزن سنجی، با مخلوط کردن محلول یا استانداردهای عنصر خالص با آلومینیوم اکسید تا غلظت‌های استاندارد مناسب مطابق با الزامات تجزیه‌ای کاربر تهیه شوند. گستره غلظت پیشنهادی برای برازش^۱ در جدول ۱ ارایه شده است. استانداردها می‌توانند مخلوط‌های یک یا چند عنصری باشند. محلول‌های استاندارد معمولاً به نسبت ۱ به ۳ با آلومینیوم اکسید مخلوط می‌شوند.

یادآوری - در صورتی که جرم کل استاندارد ۵ g باشد، بیش از یک محلول استاندارد عنصر(ها) می‌تواند به ۱۵ g آلومینیوم اکسید اضافه شود. این امر نسبت مناسب ۱ به ۳ را حفظ می‌کند درحالی‌که ترکیب مخلوطی از عناصر ناسازگار را در یک استاندارد منفرد ممکن می‌سازد.

- ۱-۲-۹ تعداد استانداردهای مورد نیاز برای تهیه کالیبراسیون‌ها به تعداد عناصر مورد اندازه‌گیری بستگی دارد. معمولاً دو کالیبراسیون تهیه می‌شود، کالیبراسیون اول برای اندازه‌گیری عناصر عمده مانند هالوژن‌ها، گوگرد و فسفر است. کالیبراسیون دوم برای اندازه‌گیری عناصر ناچیز، معمولاً فلزات سمی و عناصر سنگین است. حداقل تعداد استانداردهای مورد نیاز می‌تواند از رابطه ۱ تعیین شود:

$$(1) \quad 2 + \text{تعداد عناصر اندازه‌گیری شده} = \text{حداقل استانداردهای مورد نیاز}$$

برای پوشاندن گستره غلظتی عناصر نشان داده شده در جدول ۱ و به‌منظور اطمینان از وجود داده‌های کافی برای ارزیابی هم‌پوشانی طیفی مطابق بند ۴-۱، توصیه می‌شود در هر دو کالیبراسیون بالا از حداقل ۱۰ استاندارد استفاده شود.

- ۳-۹ آزمون عنصر(ها) به علاوه آلومینیوم اکسید را درون یک فنجان نمونه XRF با بستری از فیلم نازک مناسب قرار دهید. نمونه را به آرامی روی یک سطح تخت و سخت پهن کنید تا پودر روی بستر فیلم نازک قرار گیرد و اطمینان حاصل کنید که هیچ‌گونه فضای خالی وجود ندارد.

- ۱-۳-۹ آزمون استاندارد موجود در فنجان‌های نمونه را در نگه‌دارنده نمونه اسپکترومتر قرار دهید، از تماس با فیلم یا جابجایی شدید که موجب آشفته‌گی استانداردها شود، جلوگیری کنید.

۴-۹ دو روش کالیبراسیون وجود دارد:

۴-۹-۱ روش الف، روش کالیبراسیون تجربی با استفاده از یک غلظت‌های استاندارد مناسب. غلظت‌های استاندارد برای نقره، آرسنیک، باریم، برم، کادمیم، کروم، مس، آهن، جیوه، ید، پتاسیم، نیکل، سرب، آنتیموان، سلنیم، قلع، تالیم، وانادیم و روی به 600 mg/kg محدود می‌شود. غلظت‌های استاندارد برای کلر، فسفر، گوگرد و سایر فلزات سبک (یعنی عدد اتمی کم‌تر از ۲۲) به 5% (کم‌تر از 0.5% برای برم) محدود می‌شود. این حدود به دلیل گستره غلظتی محدود استانداردهای قابل اندازه‌گیری در دسترس، است و در گستره خطی را تضمین می‌کند. توصیه می‌شود استانداردها یک پاسخ خطی از شدت عنصر نسبت به غلظت ایجاد کنند. می‌توان از رقیق سازی استانداردهای آنالیت برای تهیه کالیبراسیون هر عنصر استفاده کرد. سپس می‌توان از استانداردهای چندعنصری برای ارزیابی الزامات عدم پیچیدگی اسپکترومتر و بررسی خطی بودن کالیبراسیون استفاده کرد.

یادآوری - مجاز است استانداردها را با استفاده از آب یا پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی پایین (PEG) در گستره خطی رقیق کرد. انتخاب رقیق کننده به این امر بستگی دارد که محلول استاندارد اولیه با پایه آبی یا آلی است. برای مثال یک محلول استاندارد با پایه آلی سرب با غلظت 5000 mg/kg را می‌توان با ترکیب و مخلوط کردن 15 g آلومینیم اکسید و 0.5 g محلول استاندارد سرب با غلظت 5000 mg/kg و 4.5 g پلی اتیلن گلیکول، در گستره 0 mg/kg تا 600 mg/kg رقیق کرد. نتیجه آن، رقت ۱۰ برابر است که غلظت استاندارد تهیه شده برابر 500 mg/kg خواهد بود.

۴-۹-۱-۱ **نمایشگرهای تصحیح انحراف**، برای تصحیح انحراف دستگاهی از صفحات جامد و پایدار از نظر فیزیکی یا قرص‌های فشرده حاوی حداقل یک عنصر اندازه‌گیری شده تحت هر یک از شرایط دستگاهی به کار رفته، استفاده کنید. حداقل دو صفحه برای تصحیح انحرافات حساسیت و خط پایه، مورد نیاز است. توصیه می‌شود یک صفحه با نرخ شمارش خالص بالا^۱ مشابه با استانداردهای انتهایی بالایی گستره کالیبراسیون و صفحه دیگری با نرخ شمارش خالص پایین مشابه با شاهد تهیه کنید. نرخ شمارش خالص را برای هر عنصر در صفحه با غلظت بالا به روشی اندازه‌گیری کنید که خطای آماری شمارش به دلیل نوسان تصادفی شار پرتو ایکس کم‌تر از 5% نسبت به نرخ شمارش خالص باشد. زمان‌های شمارش باید به حد کافی طولانی باشد تا 40000 شمارش خالص برای هر عنصر در صفحه با غلظت بالا فراهم شود. هنگام اندازه‌گیری صفحه شاهد یا صفحه با غلظت پایین از زمان‌های شمارش یکسان استفاده کنید.

۴-۹-۲ **روش ب**، روش پارامترهای اصلی، اغلب سازندگان EDXRF، نرم افزار با قابلیت تخمین ترکیب مواد بدون استفاده از استاندارد را عرضه می‌کنند. تنظیم روش پارامترهای اصلی یک سازنده خاص ممکن است برای اندازه‌گیری حساسیت اولیه عناصر موجود در بافت آلومینا، نیاز به یک غلظت بالا و پایین و میانه برای هر عنصر موجود داشته باشد. سایر سازندگان حساسیت اولیه را با افزودن گزینه‌ای به منظور تنظیم حساسیت برای نوع خاصی از بافت برای اندازه‌گیری صحیح‌تر، با استفاده از یک استاندارد منفرد مشابه حاوی عناصر مورد نظر تامین می‌کنند. از طریق اندازه‌گیری شدت پرتو ایکس (cps) برای هر عنصر و با استفاده از ضریب حساسیت تعیین

1- high net count-rate

شده در بالا برای هر عنصر به اضافه روابط مختلف برای محاسبه جذب پرتو ایکس و اثرات افزایشی می‌توان غلظت کل عناصر موجود را تخمین زد. روابط دقیق مورد استفاده برای هر سازنده متفاوت خواهند بود.

۹-۴-۲-۱ دستورکارهای پیشنهادی برای تنظیم پارامترهای اصلی سازنده را انجام دهید. توصیه می‌شود تنظیم استوکیومتری روش پارامترهای اصلی برای آنالیز LHW مخلوط با آلومینا امکان ورود دستی غلظت ثابت آلومینیم اکسید ۷۵٪ و امکان استفاده از کربن به‌عنوان تخمین توازن فاز حلال/آبی را با تعیین مستقیم عناصر موردنظر مطابق بند ۹-۴-۲ فراهم کند.

۹-۴-۳ دو نمونه کنترلی برای پایش پایداری دستگاهی موردنیاز است. یک نمونه کنترلی، آماده‌سازی شاهد با استفاده از پلی اتیلن گلیکول یا پایش تصحیح انحراف غلظت پایین مورد استفاده در بند ۹-۴-۱-۱ است. نمونه دیگر مخلوطی پایدار حاوی گستره‌ای مناسب و تعدادی از عناصر (برای مثال گوگرد، وانادیم، روی، سرب و باریوم) در غلظت‌های نزدیک به میانه گستره کالیبراسیون است. استفاده از مخلوطی از استانداردها / نمونه‌های باقی‌مانده که با غلظت‌های عنصر موردنیاز اسپایک شده و با دقت مخلوط شده، مجاز است.

۹-۴-۴ توصیه می‌شود هنگامی که نتایج کنترل کیفی مشخص شده در بند ۱۳ خارج از محدوده اهداف کیفی تعیین شده توسط کاربر هستند، استانداردسازی مجدد انجام دهید. روش الف: برازش‌های خطی اولیه فقط یک بار در بند ۹-۴-۱ انجام می‌شود. اندازه‌گیری صفر نمایشگرهای تصحیح انحراف مطابق بند ۹-۴-۱-۱ در طول تنظیم برازش اولیه امکان کالیبراسیون مجدد متوالی را با استفاده از دو استاندارد مشخص شده در بند ۹-۴-۱-۱ از طریق روش استانداردسازی مجدد به‌منظور بررسی مقادیر شیب و عرض از مبدا برای هر عنصر تحت برازش فراهم می‌کند (یادآوری را ببینید). توصیه‌های سازنده را برای تنظیم استانداردسازی مجدد با استفاده از دو استاندارد انجام دهید. روش ب: توصیه‌های سازنده را برای تنظیم حساسیت‌های اولیه عنصر و روش‌های پارامترهای اصلی مناسب را با استفاده از اصول ذکر شده در بند ۹-۴-۲ انجام دهید.

یادآوری - استانداردسازی مجدد با استفاده از نمایشگرهای تصحیح انحراف قسمتی از نرم افزار دستگاهی است.

۱۰ روش انجام آزمون

۱۰-۱ نمونه LHW را قبل از کشیدن قسمتی از آن با پی‌پت یا وسیله معادل برای آماده‌سازی، کاملاً مخلوط کنید. بند ۷ را ببینید.

۱۰-۲ g $(15,00 \pm 0,05)$ آلومینیم اکسید را مستقیماً درون بطری HDPE وزن کنید.

۱۰-۳ یک قسمت g $(5,00 \pm 0,05)$ از نمونه را مستقیماً درون ظرف / ویال اختلاط حاوی آلومینیم اکسید بند ۱۰-۱ وزن کنید.

۱۰-۴ دو گلوله اختلاط به بطری HDPE بند ۱۰-۳ اضافه کرده و بطری را درزبندی کنید.

۱۰-۵ به مدت حدود ۳۰ ثانیه شدیداً تکان دهید. برای کمک به اختلاط مناسب، با بطری روی یک سطح سخت ضربات آهسته بزنید. کاربرد ممکن است یک واکنش گرم‌زای ملایم را حس کند.

۱۰-۶ مخلوط آلومینیم اکسید/ نمونه را از بطری به یک فنجان نمونه XRF مطابق بند ۹-۳ تخلیه کنید.

۷-۱۰ فنجان نمونه را درون نگه‌دارنده نمونه اسپکترومتر قرار داده و اکتساب داده را شروع کنید. در صورت نیاز به آنالیز مجدد نمونه، توصیه می‌شود کاربر یک قسمت جدید از بطری HDPE برداشته و مطابق دستورکارهای بند ۱۰-۶ عمل کند.

۸-۱۰ بعد از تکمیل تجزیه با دستگاه، نتایج تجزیه‌ای را مطابق بند ۱۱ پردازش کنید.

۱۱ محاسبات

۱-۱۱ واحدهای غلظت معمولاً برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش می‌شوند. اصلاحاتی ممکن است برای نمونه‌ها مورد نیاز باشد.

۱-۱-۱۱ تبدیل واحدهای تجزیه به حجم/جرم، برای این منظور چگالی نیاز است. این امر با اطمینان از این که نمونه به خوبی مخلوط شده، اندازه‌گیری می‌شود. جرم 1 cm^3 را برحسب گرم ثبت کنید تا چگالی محاسبه شود. محاسبه تبدیل به صورت رابطه ۲ است:

$$(2) \quad (\text{mg/kg}) \text{ غلظت گزارش شده} \times (\text{g/cm}^3) \text{ چگالی} = \frac{\text{جرم}}{\text{حجم}} (\text{mg/l})$$

۲-۱-۱۱ محاسبه مجدد غلظت در صورت رقیق سازی نمونه، برای نمونه‌هایی که رقیق شده‌اند یعنی بیش‌تر از ۱۵ g آلومینا نسبت به ۵ g نمونه مطابق بند ۹-۴-۱. غلظت نمونه تصحیح شده را از رابطه ۳ محاسبه کنید:

$$(3) \quad \text{جرم واقعی نمونه استفاده شده} \times 5 = \text{غلظت نمونه تصحیح شده}$$

۱۲ کنترل کیفیت

۱-۱۲ توصیه می‌شود هر آزمایشگاه با این روش یک برنامه کنترل کیفی رسمی راه‌اندازی کند.

۲-۱۲ قبل از استفاده از این روش شدیداً توصیه شده است که کاربر هرگونه الزامات کنترل کیفی خاص را به‌طور کامل بررسی و اجرا کند.

۳-۱۲ توصیه می‌شود دو نمونه کنترل کیفی مشخص شده در بند ۹-۴-۳ حداقل یک‌بار در روز انجام شود.

۴-۱۲ نتایج اندازه‌گیری‌های نمونه کنترل کیفی انجام شده، مطابق بند ۱۲-۳ باید ارزیابی شوند.

۱-۴-۱۲ هنگام استفاده از روش الف بند ۹-۴-۱، چنانچه مقادیر خارج از اهداف کیفی داده‌ها قرار گیرند، توصیه می‌شود برآزش مطابق روش الف بند ۹-۴-۴ مجدداً استانداردسازی شود.

۲-۴-۱۲ هنگام استفاده از روش ب بند ۶-۴-۲، چنانچه مقادیر خارج از اهداف کیفی داده‌ها قرار گیرند، توصیه می‌شود دستگاه مطابق روش ب بند ۹-۴-۴ مجدداً استانداردسازی شود.

۱۳ دقت و انحراف

۱-۱۳ دقت، در حال حاضر هیچ توضیحی در مورد دقت وجود ندارد. پیوست الف اطلاعات دقت محدودی را به کاربر می‌دهد.

۱۳-۲ انحراف، در حال حاضر هیچ توضیحی در مورد انحراف وجود ندارد. این اطلاعات در آینده به دست می‌آیند.

۱۳-۳ جدول‌های الف-۱ تا الف-۶ در پیوست الف شامل نتایج کنترل تجزیه‌ای / کیفیت برای اغلب عناصر ذکر شده در بند ۱ با این روش آزمون روی LHW معمول، استاندارد بررسی، MS/MSD و شاهد روش می‌باشند. حدود پایینی تشخیص نیز ارایه شده است.

۱۴ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

- ۱-۱۴ روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛
- ۲-۱۴ هر گونه جزئیات ضروری برای شناسایی کامل نمونه؛
- ۳-۱۴ نتایج آزمون؛
- ۴-۱۴ هر گونه مورد غیر معمول مشاهده شده در حین اندازه‌گیری؛
- ۵-۱۴ هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ملی بیان نشده یا به‌طور اختیاری در نظر گرفته می‌شود.
- ۶-۱۴ تاریخ انجام آزمون؛
- ۷-۱۰ نام و امضای آزمون‌گر.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

نتایج شاهد، درستی و اسپایک به بافت

الف-۱ خطاهای نشان داده شده در جدول‌های الف-۱ تا الف-۳ از نتایج خروجی دستگاه گرفته شده‌اند و به‌طور اسمی $\pm 2\sigma$ هستند. این مقادیر خطای کل مربوط به پردازش طیفی و آمار شمارش را نشان می‌دهد. برای جزییات بیشتر درباره محاسبات انجام شده برای محاسبه خطا منبع ۱ پیوست ب را ببینید.

جدول الف-۱- شاهد

عنصر	وانادیم	کروم	آهن	نیکل	مس	روی	آرسنیک	سلنیم	کادمیم	قلع	آنتیموان	ید	جیوه	تالیم	سرب
mg/kg	۱٫۲	۰٫۰	۱۷٫۳	۰٫۰	۰٫۰	۱٫۶	۱٫۹	۲٫۶	۰٫۰	۱٫۳	۰٫۰	۳٫۹	۱٫۹	۲٫۲	۰٫۰
خطا mg/kg	۰٫۵	۰٫۷	۰٫۲	۳٫۶	۰٫۰۴	۰٫۴	۷٫۶	۲٫۵	۲٫۵	۰٫۴	۰٫۹	۱٫۰	۲٫۹	۳٫۹	۱٫۰

یادآوری- یک نمونه حاوی فقط پلی اتیلن گلیکول برای بررسی هرگونه انحراف در کالیبراسیون‌ها در غلظت صفر استفاده شده است.

جدول الف-۲- درستی

عنصر	فسفر	گوگرد	کلر	سلنیم	آرسنیک	برم	کادمیم	قلع	آنتیموان	ید
	٪ جرمی	٪ جرمی	٪ جرمی	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
غلظت محاسباتی	۰٫۹۶	۲٫۰۹	۰٫۳۳	۹۳	۳۹۳	۴۷۷۹	۱۷۹	۴۷	۲۰۱	۵۸۷
خطا	۰٫۰۲	۰٫۰۲	۰٫۰۰۵	۴	۱۰	۱۵	۴	۳	۷	۱۳
غلظت مشخص	۱٫۰۲۴	۲٫۰۹۵	۰٫۵۹۸	۱۰۰	۴۰۰	۴۸۳۸	۲۰۰	۵۰	۲۰۰	۶۰۰
درصد درستی	۹۶	۱۰۰	۸۹	۹۳	۹۸	۹۹	۹۸	۹۴	۱۰۰	۹۸
عنصر	جیوه	تالیم	سرب	وانادیم	کروم	آهن	نیکل	مس	روی	ید
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
غلظت محاسباتی	۹۹	۹۶	۹۴	۱۰۹	۶	۵۸۹	۵۳	۵۵	۹۵	۹۵
خطا	۹	۱۳	۷	۷	۳	۰٫۲	۸	۳	۵	۵
غلظت مشخص	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰	۶۰۰	۵۰	۵۰	۱۰۰	۱۰۰
درصد درستی	۹۹	۹۶	۹۴	۱۰۹	۶۰	۹۸	۱۰۶	۱۱۰	۹۳	۹۳

یادآوری- برای ارزیابی درستی و بررسی انحراف ناشی از بافت یا اثرات طیفی در کالیبراسیون‌ها، استانداردها در مقابل کالیبراسیون‌ها آزمون شده‌اند. عدد درصد درستی، تطابق غلظت مشخص برای هر عنصر را در مقابل غلظت محاسباتی نشان می‌دهد.

الف-۲ جدول الف-۴ حد تشخیص پایینی برای هرآنالیت را ارائه می‌دهد. این مقادیر براساس رابطه الف-۱ می‌باشند:

$$LLD = \frac{3x\sqrt{bg}}{I} \times \frac{1}{\sqrt{T}} \times C \quad \text{(الف-۱)}$$

که در آن:

bg شدت زمینه حاصل از پیک آنالیت بر حسب cps؛

I شدت پیک خالص آنالیت بر حسب cps؛

T زمان شمارش بر حسب ثانیه؛

C غلظت آنالیت.

جدول الف-۳- عناصر سبک و هالیدها

نوع نمونه	فسفر	گوگرد	کلر	برم	ید	
حلال تک فازی	درصد بازیابی MS/MSD	۱۱۱/۳	۱۲۰	۱۱۰	۹۵	۱۰۰
	خطا، درصد جرمی	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۰۷	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۳۲
	غلظت اسپایک، درصد جرمی	۰/۹۱۵۶	۰/۹۲۶	۱/۲۷۹	۰/۰۵۹۹	۰/۸۵۶
پساب کدر	درصد بازیابی MS/MSD	۹۸	۹۱	۸۹	۱۰۴	۱۰۰
	خطا، درصد جرمی	۰/۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۳۴
	غلظت اسپایک، درصد جرمی	۰/۸۴۹	۰/۸۰۵	۰/۸۵۸	۰/۰۴۲	۰/۸۴۵
پساب دوفازی	درصد بازیابی MS/MSD			۹۸		
	خطا، درصد جرمی			۰/۰۰۸		
	غلظت اسپایک، درصد جرمی			۱/۶۵۴		

الف-۳ بازبازی‌های بافت / بافت اسپایک شده

الف-۳-۱ مجموعه‌ای از آزمایشات برای آزمون عملکرد روش آلومینا انجام شد. سه نوع محلول پساب حقیقی از نمونه‌های آزمون روتین حاصل در یک کارخانه زباله سوزی انتخاب شد. این نمونه‌های شامل موارد زیر بودند:

الف-۳-۱-۱ محلول‌های شفاف

الف-۳-۱-۲ محلول‌های کدر، یعنی حاوی مقدار قابل توجهی جامد اما نه به شکل سوسپانسیون

الف-۳-۱-۳ محلول‌های دوفازی، یعنی حاوی دو فاز مایع غیر قابل امتزاج

الف-۳-۲ برای هر نوع بافت، یک نمونه فرعی با غلظت معلومی از آنالیت اسپایک شد. نمونه اسپایک شده با روش آلومینا آماده‌سازی و اندازه‌گیری شد. یک عدد بازیابی با استفاده از رابطه الف-۲ برای هر آنالیت در هر نوع بافت اندازه‌گیری شد. نتایج به‌عنوان اسپایک بافت/ تکرار اسپایک بافت (MS/MSD) به‌صورت زیر ذکر می‌شود.

$$\text{MS/MSD} = ((C2(D1 \times C1))/C3) \times 100 \quad \text{(الف-۲)}$$

که در آن:

D1 ضریب رقت ناشی از اسپایک بافت که برابر است با $\frac{\text{جرم اسپاک} - 1}{\text{جرم کل نمونه و اسپاک}}$ ؛

C1 غلظت محاسباتی بافت بدون اسپایک؛

C2 غلظت محاسباتی بافت اسپایک شده؛

C3 غلظت معلوم اسپایک بافت.

الف-۴ دقت اندازه‌گیری

الف-۴-۱ تعدادی اندازه‌گیری تکراری روی نمونه پسماند انجام شد.

الف-۴-۱-۱ اندازه‌گیری منفرد حاصل از هر ده نمونه تکراری برای مقدار کلرید انجام شد. ۴۸ ساعت بعد، تکرار این فرایند روی نمونه‌های تازه آماده شده انجام شد.

الف-۴-۱-۲ اندازه‌گیری منفرد حاصل از هر ده نمونه تکراری برای نمونه پسماند اسپایک شده با 54.3 mg/kg کادمیم انجام شد. ۴۸ ساعت بعد، تکرار این فرایند روی نمونه‌های تازه آماده شده انجام شد.

الف-۴-۲ یک تجزیه منفرد کلرید روی نمونه پسماند یکسان با بند الف-۴-۱-۱ در آزمایشگاه دیگری با روش آماده‌سازی نمونه آلومینا انجام شد و در ستون آخر جدول‌های الف-۵ و الف-۶ ارایه شده است.

جدول الف-۴- حدود تشخیص پایینی 3σ

عنصر	LLD mg/kg	عنصر	LLD mg/kg	عنصر	LLD mg/kg
فسفر	n/a ^a	مس	۱۷	سلنیم	۶
گوگرد	n/a ^a	روی	۱۱	ید	۷
کلرید	n/a ^a	آرسنیک	۵	جیوه	۷
وانادیم	۸	سلنیم	۵	تالیم	۴
کروم	۸	برم	۵	سرب	۴
آهن	۱۴	کادمیم	۳		
نیکل	۱۶	قلع	۵		

^a این عناصر در غلظت‌های بالاتر از حد تشخیص‌های مربوطه کالیبره شده‌اند.

جدول الف-۵- عناصر سمی

Sn	Sb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Pb	As	Se	Tl	Hg	Cd	پسماند دوفازی
۱۰۳	۸۴	۱۰۵	۷۳	۸۶	۸۴	۱۱۱	۹۶	۹۹	۱۰۹	۱۰۹	۹۸	۱۰۳	۱۰۸	درصد بازیابی MS/MSD
۳	۶	۵	۴	۹	۱	۵	۶	۷	۹	۴	۱۰	۹	۳	خطا، mg/kg
۵۳،۵	۳۳،۳	۱۰۲،۰	۹۹،۳	۹۸،۲	۹۷،۱	۹۸،۳	۹۷،۴	۱۸۳،۷	۱۰۹،۷	۱۰۴،۶	۱۰۲،۵	۱۰۱،۸	۴۷،۱	غلظت اسپایک، mg/kg
Sn	Sb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Pb	As	Se	Tl	Hg	Cd	پسماند کدر
۱۰۳	۱۰۸	۱۰۵	۹۴	۱۱۸	۱۰۴	۱۱۰	۱۰۲	۱۰۸	۱۲۱	۹۰	۴۳	۱۱۴	۹۲	درصد بازیابی MS/MSD
۳	۶	۵	۵	۱۱	۲	۶	۶	۱۰	۱۰	۵	۱۳	۱۱	۳	خطا، mg/kg
۵۳،۲	۵۳،۲	۱۰۶،۶	۱۰۳،۵	۱۰۴،۵	۱۰۶،۴	۱۰۲	۱۰۳،۴	۱۷۷	۹۴،۸	۹۳،۶	۴۷،۷	۹۶،۸	۴۴،۸	غلظت اسپایک، mg/kg
Sn	Sb	Zn	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Pb	As	Se	Tl	Hg	Cd	حلال تک فازی
۹۵	۱۱۲	۹۰	۱۰۵	۱۰۴	۱۰۹	۱۱۴	۱۱۰	خطا	۱۰۸	۱۰۸	۷۷	۹۸	۱۰۰	درصد بازیابی MS/MSD
۳	۶	۵	۵	۱۰	۲	۶	۶		۹	۴	۱۰	۹	۳	خطا، mg/kg
۵۵،۵	۵۴،۶	۱۰۵،۳	۱۰۹،۹	۱۰۵،۷	۱۰۰	۱۰۹،۵	۱۱۶،۸		۱۰۵	۱۰۳،۸	۹۶	۹۷،۰	۴۵،۵	غلظت اسپایک، mg/kg

جدول الف-۶- دقت

آزمایشگاه دوم	ده تکرار در سه روز			ده تکرار در یک روز			عنصر
	% R.S.D ^b	S.D ^a	میانگین	% R.S.D ^b	S.D ^a	میانگین	
۱،۳۸	۲،۶	۰،۰۳۷	۱،۴۳	۱،۹	۰،۰۲۷	۱،۴۵	کلرید، درصد جرمی
				۲،۲	۱،۳	۵۶	کادمیم، mg/kg
<p>^a مقدار SD برابر با انحراف استاندارد 1σ</p> <p>^b درصد RSD برابر با درصد انحراف استاندارد نسبی است.</p>							

پیوست ب

(اطلاعاتی)

کتابنامه

[1] Stratham, P., Analytical Chemistry, 1977, Vol 49, pp. 2149