



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۱۳۵۱

چاپ اول

۱۳۹۵



دارای محتوای رنگی

INSO
21351
1st.Edition
2017

ویژگی‌های پسماند - روش‌های غربالگری
برای ترکیب عنصری با دستگاه‌های
فلورسانس اشعه ایکس قابل حمل

**Characterization of waste - Screening
methods for the element composition by
portable X-ray fluorescence instruments**

ICS: 13.030.01

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران- ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج - شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.org>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.org>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد 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.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود 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، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود 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 می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، 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 for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«ویژگی‌های پسماند - روش‌های غربالگری برای ترکیب عنصری با دستگاه‌های فلورسانس اشعه ایکس قابل حمل»

سمت و/یا محل اشتغال:

پژوهشگاه استاندارد

رئیس:

عدل‌نسب، لاله
(دکتری شیمی تجزیه)

دبیر:

شرکت رویان پژوهان سینا

افتخاری دافچاهی، سمیه
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

شرکت عاشور نوین آزما

اخیانی، شهاب
(کارشناسی مهندسی پزشکی)

سازمان محیط زیست استان همدان

اسدی، ایرج
(دکتری آلودگی محیط زیست)

شرکت رویان پژوهان سینا

اسمعیلی طارمسری، معصومه
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت پارس کیمیا زیست بهسازان

بیگدلی، داوود
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

آزمایشگاه پیرایه زیست قزوین

حسینی، مرضیه
(کارشناسی آب و خاک)

اداره کل استاندارد استان همدان

ردائی، احسان
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

شرکت کنترل سیستم ابزار نوین

روستا، محمدرضا
(کارشناسی ارشد برق - الکترونیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

صنعتگر دلشاد، الهام
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت آب منطقه‌ای استان همدان

قاسملو، رقیه
(کارشناسی ارشد مهندسی منابع طبیعی، محیط زیست)

آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک همدان

نجفی، امیر
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

دانشگاه بوعلی سینا همدان

هاشمی، مهدی
(دکتری شیمی تجزیه)

ویراستار:

اداره کل استاندارد استان کردستان

حسن‌زاده، شهناز
(کارشناسی بیولوژی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول آزمون
۳	۵ اقدامات ایمنی
۳	۶ وسایل و دستگاه‌ها
۵	۷ واسنجی
۵	۱-۷ اصول کلی
۵	۲-۷ تداخلات
۶	۳-۷ روش‌های واسنجی
۶	۴-۷ صحنه‌گذاری واسنجی
۷	۸ برنامه غربالگری
۱۰	۹ آماده‌سازی نمونه
۱۰	۱-۹ اصول کلی
۱۰	۲-۹ آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری مستقیم
۱۰	۳-۹ آماده‌سازی نمونه برای پر کردن فنجان‌ها
۱۰	۴-۹ آماده‌سازی نمونه برای نمونه‌های ناهمگن
۱۰	۱۰ تجزیه
۱۰	۱-۱۰ اصول کلی
۱۱	۲-۱۰ اندازه‌گیری مستقیم در محل (روش دستی)
۱۱	۳-۱۰ اندازه‌گیری با استفاده از دستگاه XRF دستی نصب شده یا دستگاه XRF قابل حمل کوچک
۱۱	۱۱ محاسبه نتایج
۱۲	۱۲ ارزیابی اندازه‌گیری غربالگری XRF
۱۲	۱-۱۲ اصول کلی
۱۲	۲-۱۲ شناسایی حضور یا عدم حضور عناصر تحت بررسی
۱۲	۳-۱۲ نشان‌دهی گستره غلظتی عناصر تحت بررسی
۱۳	۱۳ کنترل کیفیت

صفحه	عنوان
۱۳	۱-۱۳ روش تصحیح رانش
۱۳	۲-۱۳ آزمون شاهد
۱۳	۳-۱۳ مواد مرجع
۱۳	۱۴ گزارش آزمون
۱۵	پیوست الف (آگاهی دهنده) مثالی از دستگاه‌ها
۱۸	پیوست ب (آگاهی دهنده) فهرستی از خطوط تجزیه‌ای و همپوشانی‌های خطوط طیفی
۱۹	پیوست پ (آگاهی دهنده) ارزیابی معیار پذیرش
۲۲	پیوست ت (آگاهی دهنده) صحه‌گذاری
۳۴	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «ویژگی‌های پسماند - روش‌های غربالگری برای ترکیب عنصری با دستگاه‌های فلورسانس اشعه ایکس قابل حمل» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط تهیه و تدوین شده است، در یکصد و سی‌امین اجلاس هیئت کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۵/۱۱/۱۰ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران - ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

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

BS EN 16424: 2014, Characterization of waste – Screening methods for the element composition by portable X-ray fluorescence instruments

ویژگی‌های پسماند – روش‌های غربالگری برای ترکیب عنصری با دستگاه‌های فلورسانس اشعه ایکس قابل حمل

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش غربالگری برای اندازه‌گیری ترکیب عنصری مواد پسماند جهت تصدیق در محل با استفاده از تجهیزات فلورسانس اشعه ایکس (دستی یا قابل حمل) می‌باشد. طیف‌سنج‌های XRF قابل حمل برای آنالیز سریع و اکتشافی مواد جامد یا خمیر مانند^۱ استفاده می‌شوند. حضور یا عدم حضور عناصر خاص به صورت کیفی با نشاندهی سطح غلظت نمایش داده می‌شود.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مرجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 EN 15002, Characterization of waste — Preparation of test portions from the laboratory sample

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳

طیف‌سنج XRF قابل حمل میدانی

field portable XRF spectrometer

طیف‌سنج XRF (دستی یا قابل حمل) که برای آنالیز میدانی نمونه‌ها استفاده می‌شود.

1- Paste-like

۲-۳

طیف‌سنج XRF دستی

hand-held XRF spectrometer

طیف‌سنج XRF که با پایش^۱ مستقیم یا به صورت نصب شده بر روی پایه جهت آنالیز در محل استفاده می‌شود.

۳-۳

تصدیق در محل

on-site verification

سطح سوم بازرسی مطابق با دستورالعمل‌های دفن زباله یا تصمیم به دفن زباله برای اطمینان از آنکه مواد پسماند پذیرفته شده در محل دفن زباله همان است که در اسناد ضمیمه شرح داده شده و مطابق با ویژگی‌ها یا آزمون انطباق است.

۴-۳

طیف‌سنج قابل حمل

portable bench top spectrometer

طیف‌سنج XRF به هم پیوسته‌ای می‌باشد که به آسانی در محیط قابل حمل می‌باشد.

۵-۳

غربالگری

screening

به کار بردن هر روش تجزیه‌ای برای آنالیزهای اکتشافی است.

۴ اصول آزمون

نمونه به صورت مستقیم یا پس از آماده‌سازی مناسب اندازه‌گیری می‌شود. به طور کلی دو روش مختلف برای پایش نمونه استفاده می‌شود. در یک روش دستگاهی همانند تفنگ به صورت مستقیم بر روی نمونه قرار گرفته و در روش دیگر مقدار کافی از نمونه گرفته شده و در فنجان نمونه برای اندازه‌گیری با دستگاه‌های XRF گذاشته می‌شود. در صورتی که شدت قابل توجهی برای عناصر اندازه‌گیری شود، حضور عناصر ویژه تایید می‌شود. شدت‌های خطوط را می‌توان با نشان دادن گستره غلظتی ارزیابی کرد.

۵ اقدامات ایمنی

طیف‌سنج‌های فلورسانس اشعه ایکس عرضه شده در بازار به طور کلی دستگاه‌های حفاظت شده‌ای می‌باشند که در معرض شرایط پذیرش و تایید خاص قرار گرفته‌اند. این بدان معنی است که کاربر در هنگام کار با دستگاه‌ها، به طور مستقیم در معرض تابش قرار نگیرد. با این وجود در اندازه‌گیری در محیط، پراکندگی تابش هنگام پایش مستقیم بر روی نمونه ایجاد می‌شود. ارائه یک پوشش حفاظتی در برابر تابش در اطراف نمونه هنگام اندازه‌گیری، سبب می‌شود تا از این خطرات اجتناب شود. فرد مسئول برای مدیریت یا نظارت بر عملکرد تجهیزات اشعه ایکس باید صلاحیت مبنی بر دانش حفاظت از اشعه را مطابق با قوانین محلی ارائه کند. اقدامات ایمنی مناسب باید در هنگام انجام اندازه‌گیری‌های محیطی XRF در نظر گرفته شود. کاربر باید آگاه باشد که پرتوهای ایکس در هنگام اندازه‌گیری ایجاد می‌شوند. کاربر باید آگاه باشد که پرتوهای ایکس از ماتریس جرمی اتمی نفوذ می‌کنند. آموزش‌های مناسب در مورد انجام کار با دستگاه‌های XRF یک الزام می‌باشد. اقدامات احتیاطی را هنگام جابه‌جایی نمونه‌ها که ممکن است تیز یا به صورت گرد و غباری باشند، در نظر بگیرید. توصیه می‌شود جابه‌جایی نمونه‌ها با دستکش و در موردی که مواد به صورت گرد و غبار می‌باشند، با استفاده از ماسک‌های تنفسی و دستکش‌ها انجام شود. اقدامات احتیاطی خاص را برای نمونه‌های پسماند خطرناک در نظر بگیرید.

۶ وسایل و دستگاه‌ها

۱-۶ طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس

طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس باید قادر به آنالیز عناصر مربوطه باشد. انواع طیف‌سنج‌های فلورسانس اشعه ایکس زیر قابل کاربرد می‌باشند.

- طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس با پاشندگی انرژی (EDXRF)^۱ که پاشندگی تابش فلورسانس پرتو ایکس نشر شده را با استفاده از آشکارساز پاشنده انرژی انجام می‌دهد.

- طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس پاشنده طول موج (WDXRF)^۲ که پاشندگی تابش فلورسانس پرتو ایکس نشر شده را از طریق پراش به وسیله یک بلور با استفاده از آشکارساز پاشنده طول‌موج انجام می‌دهد. به طور کلی برای آنالیز غربالگری، دستگاه‌های EDXRF به کار می‌رود.

به طور کلی طیف‌سنج‌های قابل حمل شامل اجزاء زیر می‌باشند:

- منبع پرتو ایکس اولیه، لوله پرتو ایکس با مولد ولتاژ پایین؛

- واحد آشکارساز شامل تجهیزات الکترونیکی؛

1- Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer
2- wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer

- منبع تغذیه شامل باطری‌های قابل شارژ؛

- پوشش تابش مطابق با قوانین ایمنی؛

- اصلاح‌کننده‌های منبع به صورت اختیاری برای اصلاح شکل یا شدت طیف منبع یا شکل پرتو به عنوان مثال صافی‌های منبع اولیه.

اغلب طیف‌سنج‌های قابل حمل، دستگاه‌های دستی می‌باشند که بر روی پایه نصب می‌شوند. یا بر روی میز مجهز به نگه‌دارنده تجهیز قرار می‌گیرند. به طور کلی وزن دستگاه‌های قابل حمل باید کمتر از ۱۰ kg و اندازه آن‌ها باید کمتر از ۵۰۰ mm در عرض، ۵۰۰ mm در طول و ۲۰۰ mm در ارتفاع باشد. واحد آشکارساز برای طیف‌سنج‌های WDXRF با EDXRF متفاوت می‌باشد. مزیت طیف‌سنج‌های WDXRF این است که پاشندگی تابش نشر شده را از طریق پراکنده کردن تابش به وسیله بلور انجام می‌دهد. طیف‌سنج‌های EDXRF از آشکارساز پاشنده انرژی استفاده می‌کنند. پالس‌های جریان آشکارساز، اندازه‌ای از انرژی ورودی پرتوهای ایکس هستند که در کانال‌ها مطابق با انرژی و با استفاده از تجزیه‌گر چند کانالی تفکیک می‌شوند.

۲-۶ اندازه‌گیری‌های مستقیم با استفاده از دستگاه‌های دستی در تماس مستقیم با نمونه

هنگام استفاده از دستگاه همانند تپانچه، پایش مستقیم نمونه امکان‌پذیر است (به شکل‌های الف-۱ و الف-۲ مراجعه شود). برای اجتناب از عدم قطعیت ناشی از هندسه اندازه‌گیری مختلف مانند فاصله با نمونه، زاویه بین نمونه و پرتو تابیده شده، پنجره اندازه‌گیری دستگاه باید در تماس نزدیک با نمونه باشد.

۳-۶ دستگاه دستی نصب شده بر روی پایه با استفاده از فنجان‌های پر شده با نمونه

به دلایل عملی یا به منظور بهبود درستی نتایج ناشی از هندسه‌های اندازه‌گیری مختلف، دستگاه‌های دستی در یک پایه جهت کار با یک هندسه معین نصب می‌شوند. فنجان‌های نمونه حاوی مواد مورد بررسی در دستگاه و در یک موقعیت ثابت قرار می‌گیرند (به شکل‌های الف-۳ و الف-۴ مراجعه شود).

۴-۶ دستگاه‌های XRF قابل حمل رومیزی

سامانه‌های XRF قابل حمل بر روی میز به یک نگه‌دارنده نمونه برای تثبیت موقعیت فنجان‌های نمونه مجهز می‌باشند که تکرارپذیری بهتری از نتایج را در مقایسه با دستگاه‌های دستی نشان می‌دهند. یک پوشش نصب شده در برابر تابش اشعه ایکس، حفاظت ایمنی بالاتری را ایجاد می‌کند (به شکل الف-۵ مراجعه شود).

۵-۶ قاشق، هاون و/یا چکش

ابزاری برای آماده‌سازی (به عنوان مثال برای فشرده‌سازی یا پهن کردن) نمونه قبل از اندازه‌گیری.

۶-۶ هاون و دسته

ابزاری برای خرد کردن نمونه (در صورت نیاز).

۶-۷ نگه‌دارنده فیلم نازک

یک نگه‌دارنده فیلم نازک که دارای بیشینه مقدار عبور بوده و به اجزای موجود در نمونه مقاوم می‌باشد (به عنوان مثال مایلار^۱، پلی پروپیلن) را انتخاب کنید. به طور ترجیحی، نمونه‌ها را با استفاده از همان فیلمی که قبلاً برای واسنجی استفاده شده است، آنالیز کنید. فیلم نازک انتخاب شده باید عاری از هرگونه آلودگی نسبت به عناصر موردنظر باشد.

۶-۸ فنجان‌های نمونه

فنجان نمونه، مناسب با موقعیت در سامانه XRF به کار رفته را انتخاب کنید. فنجان نمونه به یک نگه‌دارنده فیلم نازک مناسب نیاز دارد.

۷ واسنجی

۷-۱ اصول کلی

روش واسنجی در تکنیک‌های پاشنده طول موج شبیه پاشنده انرژی می‌باشد. هنگام استفاده از دستگاه‌های پاشنده انرژی در آنالیز نمونه‌های پیچیده با همپوشانی خطوط، ساده‌سازی پیک موردنیاز می‌باشد. به طور معمول دستگاه‌های XRF به نرم‌افزارهای خاصی برای ساده‌سازی پیک مجهز می‌باشند. روش‌های واسنجی برای مقاصد غربالگری به مجموعه نرم‌افزارهای تجزیه‌ای دستگاه وابسته می‌باشد. اغلب این روش‌ها حاوی منحنی‌های واسنجی از قبل تنظیم شده به وسیله تولیدکننده می‌باشند. در اغلب موارد کاربر می‌تواند برنامه‌های واسنجی را تنظیم یا آن‌ها را بهبود دهد.

۷-۲ تداخلات

تداخلات در طیف‌های فلورسانس اشعه ایکس، شامل هم‌پوشانی‌های خطوط طیفی، اثرات ماتریس، اثرات مصنوعی طیفی^۲ و اندازه ذرات یا اثرات نوع ساختار است. همپوشانی‌های خطوط طیفی هنگامی اتفاق می‌افتد که یک خط تجزیه‌ای نمی‌تواند از خط تجزیه‌ای عنصر دیگر تفکیک شود. به طور کلی این تداخلات را می‌توان با استفاده از الگوریتم‌های موجود در نرم‌افزار حذف کرد. با این حال، با توجه به پیچیدگی نمونه‌های پسماند، واسنجی ماتریس بهینه، در اکثر موارد برای آزمون‌های غربالگری مقرون به صرفه نمی‌باشد. بنابراین کاربر باید از مشخصات اینگونه تداخلات که ممکن است در نمونه‌های پسماند تحت

1- Mylar

2- Spectral artefacts

بررسی ایجاد شود، آگاه باشد. فهرستی از ویژگی‌های این تداخلات در پیوست ب ارائه شده است. اثرات ماتریس هنگامی اتفاق می‌افتد که تابش فلورسانس پرتو ایکس از عنصر مورد آزمون ممکن است توسط عنصر دیگری از نمونه قبل از رسیدن به آشکارساز جذب یا افزایش یابد. اثرات مصنوعی طیفی (به عنوان مثال پیک‌های محو^۱، پیک‌های جمعی^۲، خطوط پالسی انباشته^۳، زمان مرده^۴ و تصحیح تابش ترمزی^۵) به وسیله نرم افزار موردنظر در نظر گرفته می‌شود. اثرات مصنوعی طیفی در طیف‌سنج XRF پاشنده انرژی با پاشندگی طول موج تفاوت دارد.

۳-۷ روش‌های واسنجی

واسنجی شامل اندازه‌گیری شدت‌های نشر شده از خطوط مشخص برای آزمون‌های با ترکیب معلوم می‌باشد. معادله ۱، دلالت بر رابطه خطی بین شدت و غلظت دارد.

$$C_i = a_{i,0} + a_{i,1} \times I_i \quad (1)$$

که در آن:

C_i غلظت عنصر موردنظر؛

$a_{i,0}$ مبدا منحنی واسنجی؛

$a_{i,1}$ شیب منحنی واسنجی؛

I_i شدت خالص عنصر موردنظر.

روش‌های واسنجی مختلفی را می‌توان برای تعیین غلظت عناصر مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۱۵۲ به کار برد. انتخاب برنامه واسنجی که قادر به جابه‌جایی ماتریس نمونه‌های تحت بررسی با اجرای ساده‌سازی پیک‌ها، تصحیحات بین عنصری و محاسبه غلظت عنصر به روش مناسب باشد، ضروری است. این امر را می‌توان با استفاده از برنامه واسنجی ویژه ماتریس و/یا به صورت کلی انجام داد. وظیفه کاربر دستگاه XRF است تا سامانه را با نمونه‌های مرجع نماینده تأیید نماید.

۴-۷ صحه‌گذاری واسنجی

واسنجی باید با مقادیر غلظتی و با بررسی مناسب تصدیق شود. پروتکل واسنجی باید قادر به تصدیق مقادیر کمترین (بالاترین) در گستره واسنجی باشد. روش تجزیه از قبل کالیبره شده باید با استفاده از مواد مرجع با

-
- 1- Escape peaks
 - 2- Sum peaks
 - 3- Pulse pile up lines
 - 4- Dead time
 - 5- Bremsstrahlung correction

ترکیب مشابه همانند نمونه‌های مجهول صحه‌گذاری شود. بر اساس نتایج به دست آمده، تخمین گستره عدم قطعیت برای هر گونه مورد آزمون را می‌توان مشخص نمود. نمونه مرجع شامل:

الف- مواد مرجع گواهی شده با ماتریس مشابه با نمونه‌های مجهول؛

ب- مواد مرجع ساخته شده در محل با ماتریس مشابه با نمونه‌های مجهول؛

پ- نمونه‌های استاندارد سنتزی که با توزین مقدار مناسبی از هر واکنشگر خالص ساخته می‌شوند؛

ت- نمونه‌های ویژه بیچ یا مکان^۱ مشابه با ماتریس نمونه‌های مجهول؛

ث- استفاده از روش افزایش استاندارد یا نمونه‌های غنی شده برای ایجاد استانداردهایی که مواد مرجع مناسب آن‌ها برای یک عنصر موردنظر در دسترس نمی‌باشند، مجاز است. مواد ماتریس باید مطابق با نمونه‌های مجهول باشد.

غلظت‌های عنصری این نمونه‌های مرجع باید با گواهی یا تعیین با سایر تکنیک‌های تجزیه‌ای مشخص شود. مواد مرجع باید تحت شرایط تجزیه‌ای یکسان همانند نمونه‌های مجهول (آماده‌سازی نمونه یکسان مانند گلوله، پودر و غیره، روش اندازه‌گیری تجزیه‌ای یکسان و غیره) تجزیه شوند. اگر مواد مرجع با ماتریس قابل مقایسه همانند نمونه‌های مجهول در دسترس نباشد، فقط تجزیه کیفی با مقادیر غلظت مشخص را می‌توان اجرا کرد. هنگامی که گستره عدم قطعیت تعیین شده باشد، یک روش را می‌توان به صورت نیمه کمی مشخص نمود.

۸ برنامه غربالگری

مراحل عملیاتی آزمون‌های غربالگری در زیر تعریف شده و در نمودار شکل ۱ ارائه شده است.

مرحله ۱: تعریف کار تجزیه‌ای. شناسایی عناصر شامل مقادیر غلظت‌های متناظر با مقادیر تایید شده و/یا تصویب شده. در مواردی که دفن زباله و دستورالعمل‌های دفن زباله ارائه شده باشد، این عناصر عبارتند از: آرسنیک، باریوم، کادمیم، کروم، مس، جیوه، مولیبدن، نیکل، سرب، آنتیموان، سلنیم، روی (کلر).

مرحله ۲: اجرای آماده‌سازی نمونه (در صورت لزوم). تکنیک آماده‌سازی نمونه به روش اندازه‌گیری انتخاب شده بستگی دارد. به بند ۹ مراجعه شود.

مرحله ۳: یک برنامه واسنجی XRF (ماتریس خاص) را انتخاب کنید (به بند ۷ مراجعه شود).

مرحله ۴: اندازه‌گیری‌های تکراری را انجام دهید (به بند ۱۰ مراجعه شود) و انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی (V_r) را برای تکرارها محاسبه کنید.

مرحله ۵: آیا V_r تکرارها به اندازه کافی پایین می‌باشد؟ در غیر این صورت، به مرحله ۶ بازگشته و در صورت مثبت بودن جواب، مرحله ۷ را ادامه دهید. هنگام ارزیابی نتایج مقادیر غلظت، V_r در ارتباط با مقادیر غلظت‌های تایید شده و/یا تصویب شده باید بررسی شود. به طور معمول، V_r کمتر از ۳۰٪ معیار مناسبی برای قضاوت در مورد پذیرفته شدن یا عدم پذیرش نتایج می‌باشد.

مرحله ۶: در صورتی که V_r به اندازه کافی پایین نباشد، آماده‌سازی نمونه بهبود یافته موردنیاز می‌باشد. در صورتی که نتایج به دست آمده با آماده‌سازی نمونه تکراری قابل پذیرش باشد، در این صورت از مرحله ۲ تکرار کرده و در غیر این صورت به مرحله ۱۲ بروید. آماده‌سازی نمونه بهبود یافته شامل همگن‌سازی و خشک کردن می‌باشد.

مرحله ۷: آیا نشان‌دهی سطح غلظتی موردنیاز است؟ در صورت عدم وجود به مرحله ۸ رفته و در صورت مثبت بودن پاسخ از مرحله ۱۰ ادامه دهید.

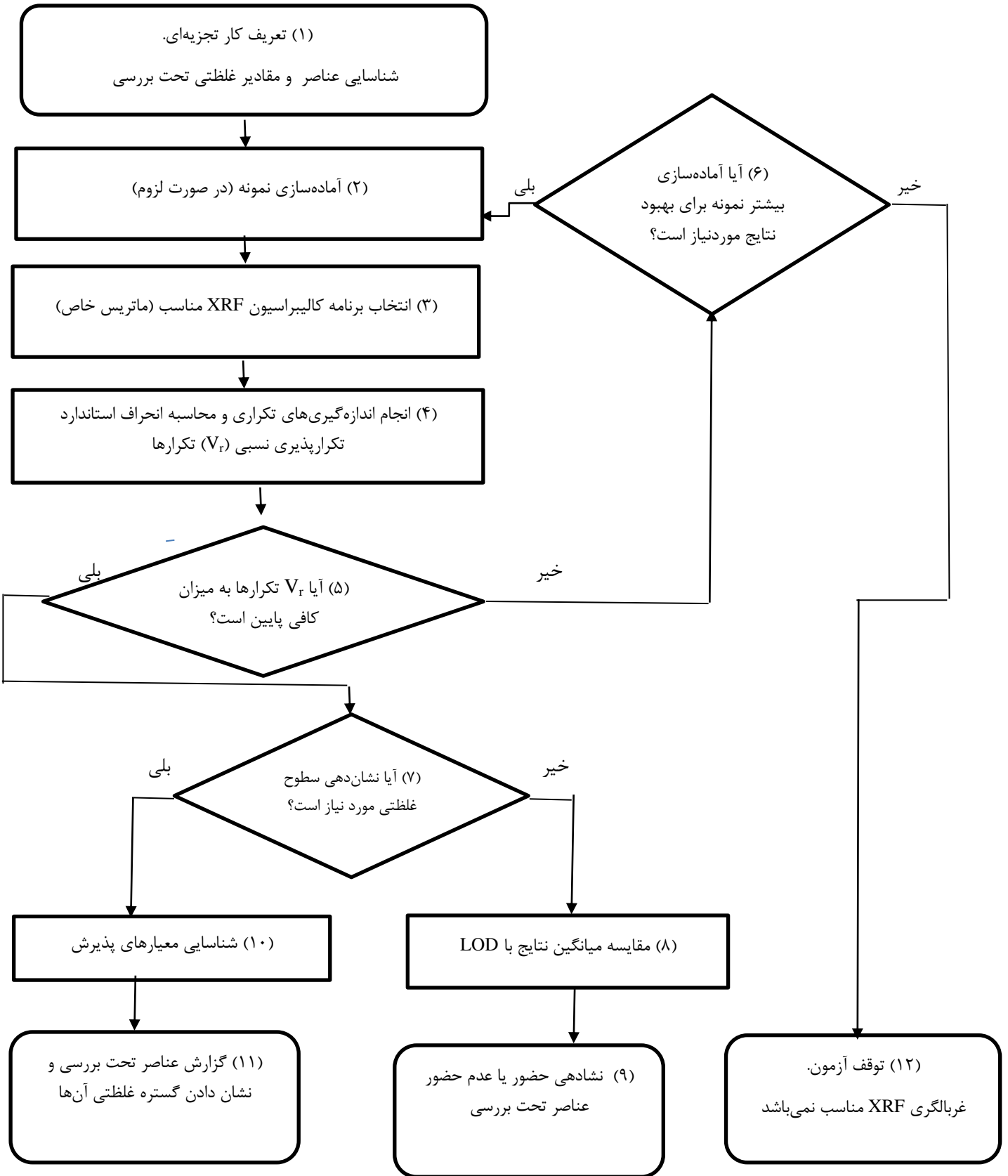
مرحله ۸: میانگین نتایج را با حد آشکارسازی (LOD)^۱ مقایسه کنید (به زیربند ۱۲-۲ مراجعه شود).

مرحله ۹: حضور یا عدم حضور عناصر تحت بررسی را به نسبت مقادیر حد تنظیمی نشان دهید (به زیربند ۱۲-۲ مراجعه شود).

مرحله ۱۰: معیارهای پذیرش را شناسایی کنید (به زیربند ۱۲-۳ مراجعه شود).

مرحله ۱۱: عناصر تحت بررسی را گزارش کرده و گستره غلظتی آن‌ها را مشخص کنید.

مرحله ۱۲: غربالگری XRF مناسب نمی‌باشد. آزمون را متوقف کنید.



شکل ۱- نمودار مراحل عملیاتی برای آزمون‌های غربالگری

۹ آماده‌سازی نمونه

۱-۹ اصول کلی

از آنجایی که روش‌های غربالگری برای حصول نتایج اولیه بدون آماده‌سازی نمونه یا با حداقل آماده‌سازی نمونه استفاده می‌شوند، به طور معمول آسیاب کردن و الک کردن به کار نمی‌رود. با این وجود، در بسیاری از موارد، نمونه‌های تحت بررسی بسیار ناهمگن می‌باشند. از آنجایی که XRF یک روش تجزیه سطح می‌باشد، هرگونه آماده‌سازی نمونه، اعتبار نتایج را بهبود می‌بخشد. اصول ارائه شده در استاندارد EN 15002 باید در نظر گرفته شود. مقدار رطوبت، مواد آلی، اندازه ذرات، محتوای برخی از عناصر دارای تاثیر قابل توجهی بر کیفیت نتایج می‌باشند.

۲-۹ آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری مستقیم

در مورد اندازه‌گیری مستقیم (به زیربند ۶-۲ مراجعه شود)، پیشنهاد می‌شود قبل از اندازه‌گیری، نمونه پهن و فشرده شود.

۳-۹ آماده‌سازی نمونه برای پر کردن فنجان‌ها

فنجان‌های نمونه به یک فویل فیلم نازک مناسب مجهز می‌باشند تا به درستی با مواد نمونه (به عنوان نماینده تا حد امکان) پر شوند، به نحوی که قسمت انتهایی آن به طور کامل پوشیده شود. مواد را به نحوی تکان دهید که مواد ریز و درشت به صورت یکسان در ته فنجان توزیع شود. از یک قاشق برای فشردن مواد استفاده کنید. حداقل سه نمونه مشابه را از هر نقطه نمونه آماده کنید.

۴-۹ آماده‌سازی نمونه برای نمونه‌های ناهمگن

در صورتی که نتایج کیفی با نشان‌دهی سطوح غلظتی موردنیاز باشد، نمونه‌های ناهمگن به پیش آماده‌سازی نمونه بیشتری نیاز دارند. خشک کردن نمونه‌های جمع شده یا آسیاب کردن این نمونه‌ها با استفاده از هاون، کیفیت نتایج را بهبود می‌بخشد. ناهمگنی نمونه با مقادیر انحراف استاندارد بالای تکرارها تعیین می‌شود (به بند ۸ مراجعه شود). مقدار رطوبت نمونه‌ها، اغلب بر روی محاسبات غلظت تاثیرگذار است، مقدار تخمین زده شده بر اساس نمونه مرطوب می‌باشد.

۱۰ تجزیه

۱-۱۰ اصول کلی

از دستورالعمل سازنده برای تنظیم، تثبیت شرایط، آماده‌سازی و نگهداری طیف‌سنج XRF استفاده کنید. هر دستگاه XRF باید مطابق با دستورالعمل سازنده راه‌اندازی شود. قبل از تجزیه، نمونه‌های کنترل کیفیت را

جهت بررسی پایداری دستگاه و کیفیت واسنجی مطابق با دستورالعمل سازنده اندازه‌گیری کنید. یک برنامه کالیبراسیون مناسب را انتخاب کنید.

۱۰-۲ اندازه‌گیری مستقیم در محل^۱ (روش دستی)

پروپ پرتو ایکس را به صورت مستقیم بر روی نمونه قرار دهید. نمونه را اندازه‌گیری کنید و داده‌های به دست آمده را ثبت کنید (به زیربند ۶-۲ مراجعه شود). این روش را حداقل ۳ بار و به طور ترجیحی ۵ بار بر روی نقاط مختلف انجام دهید. داده‌های ثبت شده را ارزیابی کرده و انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی (V_T) را محاسبه کنید. ارزیابی آزمون غربالگری XRF را مطابق با بند ۱۲ انجام دهید.

یادآوری- به طور معمول زمان اندازه‌گیری بین ۳۰ s و ۹۰ s برای هر اندازه‌گیری متغیر می‌باشد.

۱۰-۳ اندازه‌گیری با استفاده از دستگاه XRF دستی نصب شده یا دستگاه XRF قابل حمل کوچک

به جای اندازه‌گیری در محل، می‌توان نمونه‌ها را جمع‌آوری و در فنجان نمونه قرار داد. از دستگاه دستی نصب شده بر روی پایه (به زیربند ۶-۳ مراجعه شود) یا دستگاه قابل حمل کوچک (به زیربند ۶-۴ مراجعه شود) می‌توان استفاده کرد. در مورد سامانه‌های رومیزی، فنجان نمونه پر شده را در نگه‌دارنده نمونه قرار دهید. در مورد دستگاه دستی، فنجان نمونه را در مقابل پنجره پرتو X در یک موقعیت ثابت، مطابق با روش‌های ارائه شده توسط تامین‌کننده دستگاه قرار دهید. نمونه را اندازه‌گیری کرده و داده‌ها را ثبت کنید. این روش را حداقل سه بار و به طور ترجیحی ۵ بار با جمع‌آوری نمونه‌ها از نقاط مختلف تکرار کنید. داده‌های ثبت شده را ارزیابی کرده و انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی (V_T) را محاسبه کنید. ارزیابی آزمون غربالگری XRF را مطابق با بند ۱۲ انجام دهید.

یادآوری- به طور معمول زمان اندازه‌گیری بین ۳۰ s و ۹۰ s برای هر اندازه‌گیری متغیر می‌باشد.

۱۱ محاسبه نتایج

غلظت گونه‌های مورد آزمون را به وسیله برنامه نرم‌افزاری و از شدت‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از منحنی‌های واسنجی از قبل تنظیم شده محاسبه کنید. نتایج را برای هر عنصر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم یا درصد جرمی بیان کنید.

1- In situ

۱۲ ارزیابی اندازه‌گیری غربالگری XRF

۱-۱۲ اصول کلی

غربالگری XRF را به منظور تعیین ترکیب عنصری مواد پسماند برای تصدیق محل انجام دهید تا اطمینان حاصل شود که پسماند پذیرفته شده در محل دفن زباله همان است که در اسناد همراه توصیف شده است و مطابق با ویژگی‌ها و/ یا آزمون انطباق است. یکی از دو موضوعات زیر باید در نظر گرفته شوند:

- شناسایی وجود یا عدم وجود عناصر تحت بررسی با توجه به مقادیر حد تنظیم شده؛

- نشان‌دهی گستره غلظتی عناصر تحت بررسی.

۲-۱۲ شناسایی حضور یا عدم حضور عناصر تحت بررسی

هدف از روش‌های غربالگری XRF، شناسایی حضور یا عدم حضور عناصر تحت بررسی با توجه به مقادیر حد تنظیم می‌باشد. بنابراین روش‌های غربالگری به منظور اجتناب از منفی‌های نادرست ضروری است. مقادیر حدی را می‌توان به صورت قانونی تعیین کرد، اما این مقادیر می‌توانند هر مقدار غلظتی موردنظر در یک بررسی خاص باشند. برای این منظور، حد تجربی تشخیص (LOD) باید معلوم بوده یا از نتایج تجربی حداقل سه تکرار تعیین شود. از داده‌های اندازه‌گیری تکراری، میانگین و انحراف استاندارد را برای همه عناصر مربوطه تعیین کنید. LOD را با استفاده از معادله ۲ محاسبه کنید.

$$LOD = 3 \times s \quad (2)$$

که در آن:

LOD حد تشخیص؛

s انحراف استاندارد می‌باشد.

در صورتی که میانگین محاسبه شده غلظت‌های اندازه‌گیری شده بیشتر از LOD باشد، این مقدار نشان‌دهنده حضور عنصر تحت بررسی می‌باشد. در غیر این صورت باید بیان شود که مقدار غلظت کمتر از LOD است.

۳-۱۲ نشان‌دهی گستره غلظتی عناصر تحت بررسی

در صورتی که نشان‌دهی مقادیر غلظت موردنیاز باشد، روش غربالگری XRF قادر به ارائه کلی ترکیب عنصری نمونه و بیان آن بر حسب گستره‌های غلظتی است. بنابراین تعیین نشان‌دهی سطوح پذیرفته شده رواداری تجربی انحراف میانگین نتایج تعیین شده ضروری است. با مقایسه مقادیر XRF اندازه‌گیری شده عناصر تحت بررسی با مقادیر نشان‌دهی شده (تعریف شده بر حسب ویژگی‌ها یا توصیف شده در اسناد پیوست) و در نظر گرفتن معیارهای پذیرش تعیین شده می‌توان تایید کرد که آیا ترکیب پسماند مشابه با

موارد شرح داده شده در اسناد می‌باشد یا خیر. در پیوست پ ارتباط بین غلظت عنصری تعیین شده و شناسایی یا معیار پذیرش شرح داده شده است.

۱۳ کنترل کیفیت

۱-۱۳ روش تصحیح رانش

دستگاه‌های XRF که یک‌بار کالیبره شده است، برای مدت زمان طولانی پایدار می‌باشد. مقادیر کوچکی از رانش‌های دستگاهی را می‌توان با تجزیه کردن نمونه‌های پایش پایدار که اغلب نشان‌دهنده آزمون عملکردی می‌باشند، تصحیح کرد. برای طیف‌سنج‌های EDXRF، واسنجی انرژی باید به صورت منظم و مطابق با دستورالعمل سازنده انجام شود.

۲-۱۳ آزمون شاهد

آزمون شاهد را برای بررسی عدم وجود آلودگی در طیف‌سنج یا بر روی پنجره پروب انجام دهید. یادآوری - به عنوان مثال نمونه شاهد با ماتریس مواد پذیرفته شده مانند: سیلیکون دی‌اکسید، پلی‌تترافلورو اتیلن یا شن تمیز می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

۳-۱۳ مواد مرجع

درستی نتایج را با به کار بردن روش با یک یا چند ماده مرجع بررسی کنید. از این مواد برای واسنجی و پوشش‌دهی گستره غلظتی موردنظر استفاده نکنید (به زیربند ۶-۷ تا ۴-۷ مراجعه شود). مقدار عنصر ماده مرجع مورد استفاده باید مطابق با مقادیر راه‌اندازی باشد.

۱۴ گزارش آزمون

گزارش آزمون حداقل باید حاوی اطلاعات زیر باشد:

- ارجاع به این استاندارد ملی ایران؛
- مشخصات دقیق نمونه؛
- فرایندها (شامل آماده‌سازی نمونه)، روش‌ها و وسایل مورد استفاده؛
- مشخصات XRF مورد استفاده (به زیربند ۶-۱ تا ۶-۴ مراجعه شود)؛
- نتایج تعیین شده و بیان آن‌ها بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم یا درصد جرمی؛
- تاریخ اجرای آزمون؛

- هرگونه انحراف از این روش آزمون و جزئیات تمامی پیش‌آمدهایی که ممکن است بر نتایج تاثیرگذار باشند.

تصحیحات یا الحاقیه‌های مربوط به گزارش آزمون پس از انتشار باید در مدرک دیگری تحت عنوان اصلاحیه/ الحاقیه گزارش آزمون (یا به صورت دیگر) ارائه شود و باید الزامات مربوطه به بندهای پیشین را برآورده کند.

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

مثالی از دستگاه‌ها

در این پیوست مثال‌هایی از دستگاه‌های دستی، دستگاه‌های رومیزی همراه با روش‌های مختلف عملکردی ارائه شده است. در شکل الف-۱ اندازه‌گیری مستقیم بر روی نمونه با استفاده از دستگاه XRF دستی شیبه به تیانچه نشان داده شده است. در شکل الف-۲، اندازه‌گیری مستقیم با استفاده از دستگاه XRF دستی در تماس مستقیم با نمونه اما با کمک یک پایه ارائه شده است. در شکل الف-۳ و الف-۴ دستگاه‌های XRF دستی نصب شده بر روی یک پایه با استفاده از فنجان‌های پر شده با نمونه نشان داده شده است. در شکل الف-۴، دستگاه XRF به پوشش حفاظتی تابش مجهز شده است و باید در هنگام اندازه‌گیری به صورت بسته باشد. در شکل الف-۵، دستگاه XRF رومیزی نشان داده شده است.



شکل الف-۱- اندازه‌گیری مستقیم با استفاده از دستگاه XRF دستی



شکل الف-۲- اندازه‌گیری مستقیم با استفاده از دستگاه XRF دستی نصب شده بر روی پایه



شکل الف-۳- دستگاه XRF دستی نصب شده بر روی یک پایه با استفاده از فنجان‌های پر شده با نمونه



شکل الف-۴- دستگاه XRF دستی نصب شده بر روی یک پایه با استفاده از فنجان‌های پر شده با نمونه و پوشش حفاظتی تابش



شکل الف-۵- دستگاه XRF قرار گرفته بر روی میز

پیوست ب

(آگاهی‌دهنده)

فهرستی از خطوط تجزیه‌ای و همپوشانی‌های خطوط طیفی

در جدول ب-۱، خطوط تجزیه‌ای عناصر انتخاب شده و امکان همپوشانی خطوط طیفی ارائه شده است.

شکل ب-۱- خطوط تجزیه‌ای و همپوشانی خطوط طیفی

همپوشانی خط طیفی	خط	عنصر
ZnL β	K α	Na
AsL α	K α	Mg
BrL α	K α	Al
	K α	Si
	K α	P
CoK α PbM α NbL β	K α	S
	K α	Cl
	K α	K
	K α	Ca
BaL α IL β	K α	Ti
Ti K β	K α	V
VK β PbL α	K α	Cr
CrK β	K α	Mn
MnK β	K α	Fe
FeK β	K α	Co
CoK β	K α	Ni
TaL α ThL β	K α	Cu
WL α	K α	Zn
PbL α BrK α	K α L β	As
	K α	Se
AsK β	K α	Br
UL α BrK β	K α	Rb

همپوشانی خط طیفی	خط	عنصر
UL α	K α	Sr
RbK β	K α	Y
SrK β	K α	Zr
YK β UL β	K α	Nb
ZrK β UL β	K α	Mo
CrK β	K α La	Ag
AgL β	K α La	Cd
CoK α	K α La	Sn
CoK β	K α L β	Sb
SnL β	K α La	Te
	K α La	I
ZnK α IL β	K α La	Cs
TiK α IL β CuK β	K α La	Ba
CuK α NiK β	La	Ta
TaLn	La	W
WL β	La	Hg
PbL β	L β	Tl
ThL α BiL β SnK α	L β	Pb
TaLY	La	Bi
BiL β PbL β	La	Th
BrK β RbK α	La	U

پیوست پ

(آگاهی‌دهنده)

ارزیابی معیار پذیرش

پ-۱ عدم قطعیت

هر اندازه‌گیری XRF، با یک عدم قطعیت در مقدار نتایج غلظت عنصری در نمونه مشخص می‌شود. عدم قطعیت (U) پارامتری است که بیان‌کننده پراکندگی مقادیری است که می‌تواند به لیست مورد آزمون نسبت داده شود. به طور کلی عدم قطعیت اندازه‌گیری شامل بسیاری از اجزاء می‌باشد. برخی از این اجزاء از توزیع آماری نتایج مجموعه اندازه‌گیری‌ها ارزیابی شده و با انحراف استاندارد مجموعه اندازه‌گیری‌های تکرار شده مشخص می‌شوند. سایر اجزاء بر اساس آزمون یا اطلاعات اضافی ارزیابی می‌شود.

پ-۲ آزمون عدم حضور یک عنصر

وجود یا عدم وجود یک عنصر در نمونه باید مشخص شود. معیار اساسی برای عدم وجود آن است که میانگین محاسبه شده اندازه‌گیری‌های تکراری (M_{av}) کمتر از حد تشخیص LOD باشد که به طور معمول به صورت سه برابر انحراف استاندارد (s) تعریف می‌شود.

$$M_{av} < 3 \times s \quad (\text{پ-۱})$$

پ-۳ آزمون غلظت مستند شده یک عنصر

برای تصمیم‌گیری جهت عدم وجود یک عنصر در نمونه پسماند با غلظتی که بالاتر از اسناد همراه با پسماند (I_{doc}) نباشد، عدم قطعیت (U) باید تخمین زده شده و در مقایسه با مقدار میانگین مجموعه‌ای از اندازه‌گیری‌های تکراری (M_{av}) استفاده شود. این شرایط زمانی به دست می‌آید که M_{av} و I_{doc} بزرگتر از حد کمی‌سازی (LOQ) باشد و به طور معمول به صورت $10 \times s$ تعریف می‌شود. معیارهای پذیرش اساسی برای وجود یک عنصر، پایین بودن به اندازه کافی غلظت (پایین‌تر از I_{doc}) می‌باشد.

$$M_{av} + U \leq I_{doc} \quad (\text{پ-۲})$$

در این مورد، پسماند را می‌توان در محل دفن زباله پذیرفت.

در مواردی که $M_{av} - U < I_{doc} < M_{av} + U$ باشد، نمی‌توان تصمیم گرفت که غلظت عنصر مشارکت داشته به میزان کافی پایین بوده است. در صورتی که شواهد دیگری برای پذیرش پسماند وجود داشته باشد (به عنوان مثال، نتایج قابل اطمینان‌تر از اندازه‌گیری‌های تکراری پس از آماده‌سازی نمونه) روش تجزیه‌ای دقیق‌تری برای یک تصمیم قابل اعتماد موردنیاز است.

در مواردی که $M_{av}-U > I_{doc}$ باشد، نشان‌دهنده آن است که غلظت عنصر موردنظر بسیار بالاتر از مقادیر قابل قبول برای پذیرش در محل دفن است. پسماند تا مادامی که تعیین عنصر با نمونه آماده شده در آزمایشگاه با نتایج در محل مغایرت داشته باشد، در محل دفن زباله پذیرفته نمی‌شود.

پ-۴ تخمین عدم قطعیت

جهت تخمین عدم قطعیت (U) برای اندازه‌گیری‌های XRF در محل تنها پارامتر موجود، انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌های تکراری (s_r) می‌باشد. بر اساس s_r ، تعداد روش‌ها برای استخراج یک مقدار برای U امکان‌پذیر می‌باشد که برخی از روش‌ها عبارتند از:

الف- تحت شرایط آزمایشگاهی منظم و/یا در مورد نمونه‌هایی که به خوبی آماده شده‌اند (همگن، ذرات کوچک و یکنواخت) به طور معمول پذیرفته می‌شود که تخمین U به شرح زیر باشد:

$$U = 2 \times s_r \quad (\text{پ-۴})$$

در این مورد خاص و با فرض توزیع نرمال مقادیر اندازه‌گیری شده، احتمال آنکه مقدار واقعی در گستره $M_{av} \pm U$ باشد، ۹۶٪ است. این مقدار درصد به ۹۹٪ برای $U=3 \times s_r$ افزایش می‌یابد. تحت شرایط محیطی و در طی تصدیق در محل، آماده‌سازی نمونه به خوبی امکان‌پذیر نمی‌باشد و فاکتورهای دیگری مانند ناهمگنی نمونه، مقدار عدم قطعیت را افزایش می‌دهد.

در مواردی که $U=k \times 2 \times s_r$ باشد، k، یک عدد بر اساس نظر کارشناس است که اغلب این عدد ۲ یا ۳ پذیرفته شده است.

ب- به غیر از غلظت‌های بسیار پایین نزدیک به LOD، انحراف استاندارد در اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای به غلظت اندازه‌گیری شده به عنوان نتایج تغییرپذیری در تابع واسنجی مطابق با $s = f(C^{1/2})$ وابسته می‌باشد. برای انجام این وابستگی، تغییر در تابع واسنجی باید مشخص بوده یا اندازه‌گیری‌های تکراری در غلظت‌های عنصری مختلف انجام شود. تحت شرایط تصدیق در محل، این امکانات به طور معمول قابل تحقق نمی‌باشند.

با فرض بالاتر بودن s در غلظت‌های عنصری بالاتر، رویکردهای زیر باید به کار رود:

(۱) برای $M_{av} < 500 \text{ mg/kg}$ ، گستره عدم قطعیت را در $\frac{1}{5} \times M_{av}$ تا $5 \times M_{av}$ تنظیم کنید.

(۲) برای $500 \text{ mg/kg} < M_{av} < 5000 \text{ mg/kg}$ ، گستره عدم قطعیت را در $\frac{1}{2} \times M_{av}$ تا $2 \times M_{av}$ تنظیم کنید.

(۳) برای $M_{av} > 5000 \text{ mg/kg}$ ، گستره عدم قطعیت را در $\frac{1}{1.3} M_{av}$ و $1.3 M_{av}$ تنظیم کنید.

این اعداد از تابع هورتز^۱ پیروی می کنند.

هنگام انتخاب معیار شناسایی، در مورد استفاده از XRF به عنوان یک روش غربالگری در محل های دفن زباله باید به خاطر داشت هدف، کنترل مقادیر مستند به صورت سریع بوده تا به طور همزمان از محیط زیست حفاظت شود.

1- Horwitz-like function

پیوست ت

(آگاهی‌دهنده)

صحه‌گذاری

یک آزمون صحه‌گذاری برای اثبات قابلیت سامانه‌های XRF قابل حمل برای غربالگری پسماند و خاک آلوده انجام شده است. پنج تولیدکننده در آزمون صحه‌گذاری مشارکت داشته‌اند. در آزمون مذکور، شش نمونه مختلف پسماند با هشت دستگاه XRF قابل حمل مختلف آنالیز شده‌اند. در طی انجام آزمون صحه‌گذاری، نمونه‌های پسماند انتخاب شده، به طور یکسان آماده شده و به منظور تضمین شرایط آزمون مشابه برای همه نمونه‌ها و تولیدکنندگان در شش اتاق مختلف (یک اتاق برای هر نمونه) ارائه شده است. از همه مشارکت‌کنندگان تقاضا شده است که همه نمونه‌ها را در پنج نقطه مختلف آزمون کنند (نقاط پایش مختلف). یک تولیدکننده با یک سامانه دستی به طور مستقیم بر روی نمونه اندازه‌گیری را انجام داده است، در حالی که سایر تولیدکنندگان از دستگاه دستی قرار گرفته بر روی پایه استفاده نموده‌اند. در موارد استفاده از دستگاه دستی قرار گرفته بر روی میز، آزمون‌های به مقدار ۵ برابر نمونه مورد تجزیه گرفته شده و در فنجان نمونه مجهز به فویل نازک قرار داده شده است.

نمونه‌های نماینده زیر برای محل‌های دفن انتخاب شده‌اند:

- نمونه ۱: گرانول سرب (اندازه ذرات ۰ mm تا ۸ mm)؛

- نمونه ۲: پسماند ایجاد شده بازیافتی (اندازه ذرات ۰ mm تا ۱۰ mm)؛

- نمونه ۳: چوب پسماند (اندازه ذرات ۰ mm تا ۲ mm)؛

- نمونه ۷: مواد تکه‌تکه (اندازه ذرات ۰ mm تا ۲ mm)؛

- نمونه ۸: خاک آلوده

- نمونه ۱۱: سرباره حاصل از پسماند خاکستر شده شهری (اندازه ذرات ۰ mm تا ۸ mm)؛

در مورد نمونه‌های ۳ و ۷ در حال حاضر اندازه ذرات کمتر از ۲ mm می‌باشد و آماده‌سازی‌های اضافی دیگری بر روی این نمونه‌ها انجام نشده است. از نمونه‌های دیگر، دو جزء نمونه از بیچ‌های همگن گرفته شده است. یک جزء نمونه به عنوان نمونه مطالعه میدانی (در شرایط نزدیک به شرایط محیطی واقعی) در نظر گرفته شده است. این نمونه‌ها به عنوان نمونه‌های درشت نشان داده شده‌اند. دومین جزء نمونه، خشک شده و با آسیاب‌های سیاره‌ای^۱ (تا اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ μm) آسیاب شده به عنوان نمونه‌های ریز ارائه شده است. مقادیر مرجع (M_{REF}) برای همه عناصر با یکی از روش‌های زیر تعیین شده است:

1- planetary Ball mill

- هضم HF، HNO₃، HCl مطابق با استاندارد EN 13656 و سپس تجزیه محلول هضم با ICPAES؛
- تجزیه EDXRF یا WDXRF مطابق با استاندارد EN 15309. نمونه پسماند چوب با WDXRF و با برنامه اندازه گیری نیمه کمی آنالیز شده است. این نتایج فقط به عنوان یک شاخص ارائه شده اند. نمونه های دیگر با سامانه EDXRF با نور پلاریزه و با استفاده از برنامه واسنجی زمین شناختی از قبل کالیبره شده آنالیز شده است.

در صورتی که نتایج عنصری از آنالیز ICP-AES در دسترس باشد، این مقادیر به عنوان مقادیر مرجع استفاده می شود. در غیر این صورت، مقادیر XRF به عنوان مقادیر مرجع تعیین می شود. نتایج در جداول ت-۱، ت-۲، ت-۳، ت-۴، ت-۵، ت-۶، ت-۷، ت-۸، ت-۹ و ت-۱۰ ارائه شده است.

جدول ت-۱- داده‌های صحنه‌گذاری نمونه ۱ (گرانول سرب، درشت)

نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times mS_r$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times mS_r$	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	mV_r %	mS_r mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
خیر	>LOD	بله	۱۰	۱۲۲۴۳	۱۰۸۵۷۳	۲۳۵۸	۳۵	۷	S
خیر	>LOD	بله	۱۴	۴۷۳۵	۲۷۰۷۶	<۱۰	۳۰	۶	Cl
بله	>LOD	بله	۲۵	۳۲	۲۶۳	۲۸۲	۲۵	۵	V
بله	>LOD	بله	۱۲	۱۷۹	۱۵۷۹	۱۸۳۰	۴۰	۸	Cr
خیر	>LOD	بله	۵	۶۰۴	۲۱۶۶۷	۹۵۹۷	۴۰	۸	Mn
خیر	>LOD	بله	۴	۱۱۳۶۷	۲۷۷۴۷۸	۲۴۰۰۰۰	۴۰	۸	Fe
خیر	>LOD	بله	۱۹	۲۲۶	۵۱۳۴	۳۰۰	۲۰	۴	Co
-	-	خیر	۳۶	۱۷	۱۳۱	۲۸۶	۲۵	۵	Ni
بله	>LOD	بله	۱۷	۸۸	۵۸۳	۵۳۸	۳۵	۷	Cu
خیر	>LOD	بله	۳	۴۳۵۰	۱۴۲۸۱۴	۱۱۸۰۰۰	۴۰	۸	Zn
خیر	>LOD	بله	۱۳	۱۵۳۱	۹۴۸۸	۴۴۵۰	۴۰	۸	As
خیر	>LOD	بله	۲۲	۵	۹۱	۱۹	۱۰	۲	Br
بله	>LOD	بله	۱۳	۲۲	۲۶۰	۲۷۲	۴۰	۸	Mo
-	-	خیر	۵۶	۲	۳۱	۵۹	۵	۱	Cd
خیر	>LOD	بله	۶	۱۲۵	۲۰۷۷	۱۶۵۰	۴۰	۸	Sn
بله	>LOD	بله	۱۰	۲۶۳	۲۵۶۲	۲۴۸۰	۴۰	۸	Sb
خیر	>LOD	بله	۷	۸۳	۲۳۱۴	۱۹۳۰	۲۵	۵	Ba
بله	>LOD	بله	۱۰	۸۹۱۱	۸۹۷۴۴	۹۴۶۰۰	۴۰	۸	Pb
<p>i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده</p> <p>n تعداد نتایج پذیرفته شده</p> <p>m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع، برحسب mg/kg ماده خشک</p> <p>mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده، برحسب mg/kg</p> <p>mS_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری</p> <p>mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی</p> <p>LOD حد تشخیص</p>									

جدول ت-۲- داده‌های صحت‌گذاری نمونه ۱ (گرانول سرب، ریز)

نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times m_{Sf}$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times m_{Sf}$	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	mV_r %	m_{Sf} mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
خیر	>LOD	بله	۹	۴۵۴۷	۸۰۰۱۰	۲۳۵۸	۳۵	۷	S
خیر	>LOD	بله	۸	۲۱۹۵	۲۶۴۱۶	<۱۰	۳۰	۶	Cl
بله	>LOD	بله	۲۰	۳۱	۲۶۷	۲۸۲	۲۵	۵	V
خیر	>LOD	بله	۵	۱۱۲	۲۲۳۰	۱۸۳۰	۴۰	۸	Cr
خیر	>LOD	بله	۳	۴۰	۲۱۲۰۵	۹۵۹۷	۴۰	۸	Mn
خیر	>LOD	بله	۳	۷۱۹۰	۲۸۷۹۹۱	۲۴۰۰۰۰	۴۰	۸	Fe
خیر	>LOD	بله	۱۱	۱۵۶	۴۱۶۰	۳۰۰	۲۰	۴	Co
خیر	>LOD	بله	۹	۱۰	۱۶۶	۲۸۶	۲۰	۴	Ni
بله	>LOD	بله	۱۰	۴۹	۵۴۶	۵۳۸	۳۵	۷	Cu
خیر	>LOD	بله	۳	۴۵۵۸	۱۴۳۵۰۴	۱۱۸۰۰۰	۴۰	۸	Zn
خیر	>LOD	بله	۴	۳۴۹	۸۵۶۲	۴۴۵۰	۴۰	۸	As
خیر	>LOD	بله	۱۵	۴	۲۳۰	۱۹	۵	۱	Br
بله	>LOD	بله	۱۰	۱۹	۲۵۴	۲۷۲	۴۰	۸	Mo
-	-	خیر	۴۷	۳	۱۲۷	۵،۹	۵	۱	Cd
خیر	>LOD	بله	۴	۸۷	۱۹۵۷	۱۶۵۰	۴۰	۸	Sn
بله	>LOD	بله	۵	۱۴۳	۲۶۴۵	۲۴۸۰	۴۰	۸	Sb
بله	>LOD	بله	۸	۸۸	۲۰۲۲	۱۹۳۰	۲۵	۵	Ba
بله	>LOD	بله	۴	۴۲۵۲	۹۴۳۷۰	۹۴۶۰۰	۴۰	۸	Pb
<p>i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده</p> <p>n تعداد نتایج پذیرفته شده</p> <p>m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع، برحسب mg/kg ماده خشک</p> <p>mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده، برحسب mg/kg</p> <p>m_{Sf} میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری</p> <p>mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی</p> <p>LOD حد تشخیص</p>									

جدول ت-۳- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۲ (پسماند ایجاد شده باز یافتی، درشت)

عنصر	l	n	m_{REF} mg/kg dm	mm_{XRF} mg/kg	mS_r mg/kg	mV_r %	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times mS_r$	نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times mS_r$	$m_{verification}$ mg/kg	آیا $m_{verification}$ نسبت به موجود است؟ $(mm_{XRF} - 3 \times mS_r) > m_{verification}$
S	۶	۳۰	۳۷۸۰	۵۶۷۱	۱۲۴۶	۱۸	بله	موجود	بله	-	-
Cl	۳	۱۵	۴۵۱	۱۳۳۸	۶۰	۱۰	بله	موجود	خیر	-	-
V	۵	۲۵	۸۴	۹۳	۲۱	۳۳	خیر	-	-	۳۰	-
Cr	۷	۳۵	۱۲۵	۱۱۹	۴۰	۲۸	بله	< LOD	-	۱۲۰	خیر
Mn	۷	۳۵	۱۳۷۰	۹۲۳	۱۶۱	۱۸	بله	موجود	بله	-	-
Fe	۷	۳۵	۲۰۳۰۰	۱۵۹۰۷	۱۸۷۳	۱۲	بله	موجود	بله	-	-
Co	۳	۱۵	۱۰	۲۲۳	۴۲	۶۰	خیر	-	-	۵	-
Ni	۴	۲۰	۴۱	۳۴	۷	۴۲	خیر	-	-	۱۰۰	-
Cu	۷	۳۵	۴۰	۳۷	۸	۲۴	بله	موجود	بله	۸۰	خیر
Zn	۷	۳۵	۲۷۲	۲۲۶	۴۳	۱۹	بله	موجود	بله	۳۰۰	خیر
As	۳	۱۵	۱۳	۲۴	۳	۲۴	بله	موجود	خیر	۱۰	بله
Br	۱	۵	< ۳	۶	۰٫۱	۹	بله	موجود	خیر	-	-
Mo	۱	۵	۲٫۵	۸	۰٫۵	۳۱	خیر	-	-	۲	-
Cd	۱	۵	۰٫۷	۱۱	۱	۵۴	خیر	-	-	۱۰	-
Sn	۳	۱۵	۴٫۹	۳۱	۴	۲۹	بله	موجود	خیر	-	-
Ba	۵	۲۵	۴۱۶	۴۹۱	۷۷	۲۲	بله	موجود	بله	-	-
Pb	۷	۳۵	۱۹۱	۱۰۲	۳۳	۲۸	بله	موجود	بله	۴۰	خیر
<p>i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده</p> <p>n تعداد نتایج پذیرفته شده</p> <p>m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع، برحسب mg/kg ماده خشک</p> <p>mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده، برحسب mg/kg</p> <p>mS_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری</p> <p>mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی</p> <p>LOD حد تشخیص</p>											
<p>یادآوری - $m_{verification}$: مقادیر به عنوان مثال به کار رفته است و مطابق با الزامات جانشین شده است.</p>											

جدول ت-۴- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۲ (پسماند ایجاد شده بازیافتی، ریز)

عنصر	l	n	m_{REF} mg/kg dm	mm_{XRF} mg/kg	mS_r mg/kg	mV_r %	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $\times mS_r$ > 3	نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times mS_r$	$m_{verification}$ mg/kg	آیا $m_{verification}$ نسبت به موجود است؟ $(mm_{XRF} - 3 \times mS_r) > m_{verification}$
S	۷	۳۵	۳۷۸۰	۶۲۰۵	۷۲۳	۱۳	بله	موجود	خیر	-	-
Cl	۳	۱۵	۴۵۱	۱۳۳۷	۷۵	۱۳	بله	موجود	خیر	-	-
V	۴	۲۰	۸۴	۱۲۲	۱۰	۲۶	بله	موجود	خیر	۳۰	بله
Cr	۷	۳۵	۱۲۵	۱۴۸	۱۵	۱۳	بله	موجود	بله	۱۲۰	خیر
Mn	۸	۴۰	۱۳۷۰	۳۹۴۵	۱۴۳	۵	بله	موجود	خیر	-	-
Fe	۸	۴۰	۲۰۳۰۰	۲۱۲۴۵	۸۴۲	۴	بله	موجود	بله	-	-
Co	۳	۱۵	۱۰	۲۰۸	۲۳	۶۱	خیر	-	-	۵	-
Ni	۵	۲۵	۴۱	۳۳	۷	۳۵	خیر	-	-	۱۰۰	-
Cu	۸	۴۰	۴۰	۳۹	۱۳	۳۲	خیر	-	-	۸۰	-
Zn	۸	۴۰	۲۷۲	۲۷۱	۵۱	۲۰	بله	موجود	بله	۳۰۰	خیر
As	۴	۲۰	۱۳	۱۲	۳	۵۳	خیر	-	-	۱۰	-
Br	۱	۵	<۳	۵	۰٫۱	۲۲	بله	موجود	خیر	-	-
Mo	۲	۱۰	۲٫۵	۵۱	۱	۹	بله	موجود	خیر	۲	بله
Cd	۲	۱۰	۰٫۷	۲۸	۵	۱۰۰	خیر	-	-	۱۰	-
Sn	۴	۲۰	۴٫۹	۱۷۲	۹	۳۰	بله	موجود	خیر	-	-
Ba	۵	۲۵	۴۱۶	۵۰۷	۳۰	۹	بله	موجود	خیر	-	-
Pb	۸	۴۰	۱۹۱	۱۲۴	۲۹	۲۴	بله	موجود	بله	۴۰	خیر

راهنما:

i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده

n تعداد نتایج پذیرفته شده

m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع، برحسب mg/kg ماده خشک

mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده، برحسب mg/kg

mS_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری

mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی

LOD حد تشخیص

یادآوری - $m_{verification}$: مقادیر به عنوان مثال به کار رفته است و مطابق با الزامات جانشین شده است.

جدول ت-۵- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۳ (پسماند چوب)

نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times mS_r$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times mS_r$	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	mV_r %	mS_r mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
خیر	موجود	بله	۲۷	۸۷	۸۶۳	۵۳۶	۱۵	۳	S
بله	موجود	بله	۱۵	۲۶	۴۰۰	۳۸۷	۱۵	۳	Cl
خیر	موجود	بله	۲۶	۷	۴۰	۶۵	۳۰	۶	Cr
خیر	موجود	بله	۶	۱۵	۲۲۲	۱۱۲	۴۰	۸	Mn
بله	موجود	بله	۱۷	۲۵۶	۱۱۷۷	۱۱۵۴	۴۰	۸	Fe
-	-	خیر	۶۹	۱۴	۴۰	۲۵	۱۰	۲	Ni
خیر	موجود	بله	۲۹	۱۴	۱۲۵	۱۹	۳۵	۷	Cu
بله	موجود	بله	۲۰	۴۴	۲۹۰	۱۸۴	۴۰	۸	Zn
خیر	موجود	بله	۱۴	۱	۲۴	۱٫۸	۱۵	۳	As
-	-	خیر	۱۰۱	۸۴	۱۲۴	۳۳۸	۲۵	۵	Sn
بله	موجود	بله	۲۱	۲	۴۲	۴۴	۱۰	۲	Sb
بله	موجود	بله	۲۶	۸۱	۳۲۲	۱۵۹	۲۵	۵	Ba
-	-	خیر	۴۲	۷۲	۱۸۹	۱۸۰	۴۰	۸	Pb

جدول ت-۶- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۴ (مواد تکه تکه)

نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times mS_r$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times mS_r$	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	mV_r %	mS_r mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
خیر	موجود	بله	۱۳	۱۶۶۳	۱۸۶۲۳	۵۷۸۸	۳۰	۶	S
بله	موجود	بله	۱۷	۷۵۳	۶۱۳۴	۴۵۰۰	۳۰	۶	Cl
خیر	موجود	بله	۲۱	۸۲	۴۴۷	۵۴	۳۰	۶	V
بله	موجود	بله	۱۷	۱۵۷	۸۶۷	۵۹۷	۴۰	۸	Cr
بله	موجود	بله	۱۳	۲۷۹	۲۱۹۳	۱۷۴۰	۴۰	۸	Mn
بله	موجود	بله	۶	۸۳۲۲	۱۲۷۵۴۲	۱۱۴۰۰۰	۴۰	۸	Fe
خیر	موجود	بله	۲۱	۹۰	۱۲۴۰	۶۱	۲۰	۴	Co
خیر	موجود	بله	۱۸	۶۳	۳۷۳	۶۵۷	۴۰	۸	Ni
بله	موجود	بله	۲۵	۸۱۶	۳۲۹۰	۳۰۵۰	۴۰	۸	Cu
خیر	موجود	بله	۹	۲۲۰۲	۲۳۹۴۰	۱۶۴۰۰	۴۰	۸	Zn
-	-	خیر	۴۲	۲۸	۲۷۶	۲۶	۲۰	۴	As
-	-	خیر	۴۵	۲۰۳	۶۷۲	۳۳۳	۲۵	۵	Br
بله	موجود	بله	۲۷	۱۶	۹۶	۶۷	۳۰	۶	Mo
بله	موجود	بله	۳۰	۸	۷۲	۸۴	۳۰	۶	Ag
بله	موجود	بله	۲۶	۱۳	۶۰	۴۰	۳۵	۷	Cd
بله	موجود	بله	۲۷	۱۵۲	۵۶۴	۳۳۸	۴۰	۸	Sn
بله	موجود	بله	۲۰	۹۹	۴۴۷	۳۳۵	۴۰	۸	Sb
بله	موجود	بله	۱۱	۳۱۲	۳۷۵۹	۳۶۸۰	۳۰	۶	Ba
بله	موجود	بله	۱۲	۷۴۲	۶۰۳۸	۶۰۸۰	۴۰	۸	Pb

جدول ت-۷- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۵ (خاک آلوده، درشت)

عنصر	l	n	m_{REF} mg/kg dm	mm_{XRF} mg/kg	m_{S_r} mg/kg	m_{V_r} %	آیا $< 30\%$ m_{V_r} است؟	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times m_{S_r}$	نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times m_{S_r}$	$m_{verification}$ mg/kg	آیا $m_{verification}$ نسبت به موجود است؟ $(mm_{XRF} - 3 \times m_{S_r}) > m_{verification}$
S	۶	۳۰	۱۲۴۰۰	۸۸۴۹	۱۰۰۸	۱۲	بله	موجود	خیر	-	-
Cl	۷	۳۵	۲۱۰۵۰	۲۵۳۲۹	۳۶۸۸	۱۱	بله	موجود	بله	-	-
V	۳	۱۵	۵۳	۳۸	۳	۱۸	بله	موجود	خیر	۳۰	بله
Cr	۸	۴۰	۲۶۶	۲۰۸	۴۷	۲۸	بله	موجود	بله	۱۲۰	خیر
Mn	۷	۳۵	۶۳۸	۳۴۹	۳۷	۹	بله	موجود	خیر	-	-
Fe	۸	۴۰	۲۵۲۰۰	۱۶۰۳۵	۱۳۳۱	۸	بله	موجود	خیر	-	-
Co	۳	۱۵	۱۵	۲۷۱	۱۸	۳۵	خیر	-	-	۵	-
Ni	۷	۳۵	۱۲۹	۶۱	۱۷	۳۲	خیر	-	-	۱۰۰	-
Cu	۸	۴۰	۵۴۱	۳۱۳	۳۰	۱۰	بله	موجود	خیر	۸۰	بله
Zn	۸	۴۰	۲۸۷۰	۲۱۲۲	۱۸۹	۸	بله	موجود	خیر	۳۰۰	بله
As	۳	۱۵	۲۲	۱۳	۳	۶۸	خیر	-	-	۱۰	-
Br	۵	۲۵	۱۰۳	۸۸	۶	۹	بله	موجود	بله	-	-
Mo	۷	۳۵	۴۰	۲۶	۶	۲۶	بله	موجود	بله	۲	بله
Cd	۵	۲۵	۱۱	۳۰	۶	۳۵	خیر	-	-	۱۰	-
Sn	۸	۴۰	۹۳	۱۹۳	۶۳	۲۶	بله	موجود	بله	-	-
Sb	۶	۳۰	۶۰	۱۶۸	۴۸	۳۵	خیر	-	-	۱	-
Ba	۵	۲۵	۴۱۳	۳۰۲	۳۶	۱۷	بله	موجود	خیر	-	-
Pb	۸	۴۰	۷۳۹	۳۶۷	۴۱	۱۰	بله	موجود	خیر	۴۰	بله
i	تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده										
n	تعداد نتایج پذیرفته شده										
m_{REF}	مقدار عنصر تعیین شده با روش مرجع برحسب mg/kg ماده خشک										
mm_{XRF}	میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده برحسب mg/kg										
m_{S_r}	میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری										
m_{V_r}	میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی										
LOD	حد تشخیص										
یادآوری - $m_{verification}$: مقادیر به عنوان مثال به کار رفته است و مطابق با الزامات جانشین شده است.											

جدول ت-۸- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۵ (خاک آلوده، ریز)

آیا $m_{\text{verification}}$ نسبت به موجود است؟ ($mm_{\text{XRF}} - 3 \times mS_r$) > $m_{\text{verification}}$	$m_{\text{verification}}$ mg/kg	نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{\text{XRF}} \pm 3 \times mS_r$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times mS_r$	آیا $< 30\%$ mV_r است؟	mV_r %	mS_r mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
-	-	بله	موجود	بله	۱۱	۱۵۶۱	۱۴۷۳۶	۱۲۴۰۰	۳۰	۶	S
-	-	بله	موجود	بله	۶	۳۳۳۸۳	۳۱۰۶۱	۲۱۰۵۰	۳۵	۷	Cl
بله	۳۰	خیر	موجود	بله	۱۰	۲	۵۹	۵۳	۱۵	۳	V
بله	۱۲۰	بله	موجود	بله	۱۴	۴۹	۲۸۸	۲۶۶	۴۰	۸	Cr
-	-	بله	موجود	بله	۶	۳۶	۵۷۳	۶۳۸	۴۰	۸	Mn
-	-	بله	موجود	بله	۳	۸۳۳	۲۴۷۵۸	۲۵۲۰۰	۴۰	۸	Fe
-	۵	-	-	خیر	۳۲	۱۹	۳۰۲	۱۵	۱۵	۳	Co
خیر	۱۰۰	بله	موجود	بله	۱۶	۱۶	۱۰۴	۱۲۹	۴۰	۸	Ni
بله	۸۰	بله	موجود	بله	۵	۲۴	۴۹۲	۵۴۱	۴۰	۸	Cu
بله	۳۰۰	بله	موجود	بله	۳	۹۹	۳۱۳۴	۲۸۷۰	۴۰	۸	Zn
-	۱۰	-	-	خیر	۳۰	۲	۱۵	۲۲	۱۵	۳	As
-	-	خیر	موجود	بله	۴	۳	۱۳۲	۱۰۳	۲۵	۵	Br
بله	۲	بله	موجود	بله	۱۲	۳	۴۲	۴۰	۳۵	۷	Mo
بله	۱۰	خیر	موجود	بله	۲۸	۹	۳۹	۱۱	۳۰	۶	Cd
-	-	خیر	موجود	بله	۱۶	۳۷	۲۰۶	۹۳	۴۰	۸	Sn
بله	۱	بله	موجود	بله	۲۸	۴۱	۱۴۸	۶۰	۳۵	۷	Sb
-	-	بله	موجود	بله	۱۱	۴۵	۵۴۷	۴۱۳	۳۰	۶	Ba
بله	۴۰	خیر	موجود	بله	۵	۲۷	۵۷۸	۷۳۹	۴۰	۸	Pb
<p>i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده</p> <p>n تعداد نتایج پذیرفته شده</p> <p>m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع، برحسب mg/kg ماده خشک</p> <p>mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده، برحسب mg/kg</p> <p>mS_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری</p> <p>mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی</p> <p>LOD حد تشخیص</p>											
<p>یادآوری - $m_{\text{verification}}$: مقادیر به عنوان مثال به کار رفته است و مطابق با الزامات جانشین شده است.</p>											

جدول ت-۹- داده‌های صحه‌گذاری نمونه ۶ (سرباره، درشت)

نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times mS_r$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times mS_r$	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	mV_r %	mS_r mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
خیر	موجود	بله	۱۰	۱۸۹۳	۲۹۶۴۸	۱۳۴۰۰	۲۵	۵	S
-	-	خیر	۳۳	۳۷۷۲	۲۰۷۷۱	۱۷۰۲۰	۳۵	۷	Cl
-	-	خیر	۳۷	۴۱	۱۹۳	۵۲	۲۰	۴	V
-	-	خیر	۶۸	۱۹۸۷	۱۲۵۸	۵۰۳	۴۰	۸	Cr
-	-	خیر	۴۰	۵۵۴	۱۱۵۳	۱۳۹۰	۴۰	۸	Mn
-	-	خیر	۳۲	۱۲۱۶۴	۴۱۵۸۹	۶۸۵۰۰	۴۰	۸	Fe
-	-	خیر	۳۰	۱۰۵	۵۶۳	۴۵	۲۰	۴	Co
-	-	خیر	۸۸	۱۷۴	۱۸۳	۲۲۸	۴۰	۸	Ni
-	-	خیر	۶۰	۲۲۲۹	۲۸۱۳	۳۱۳۰	۴۰	۸	Cu
بله	موجود	بله	۲۴	۱۰۵۸	۴۳۳۹	۴۱۹۰	۴۰	۸	Zn
-	-	خیر	۳۵	۱۷	۷۱	۲۶	۲۵	۵	As
بله	موجود	بله	۱۸	۵	۴۵	۳۸	۲۵	۵	Br
-	-	خیر	۵۰	۲۰	۳۳	۲۲	۳۵	۷	Mo
-	-	خیر	۴۲	۱۱	۵۴	۲۱	۳۵	۷	Ag
-	-	خیر	۳۵	۶	۱۱۶	۱۲	۲۰	۴	Cd
-	-	خیر	۴۶	۱۶۱	۳۱۱	۱۸۶	۴۰	۸	Sn
بله	موجود	بله	۲۶	۴۷	۲۰۵	۱۳۸	۴۰	۸	Sb
بله	موجود	بله	۳۰	۸۱۰	۳۳۹۶	۳۱۰۰	۳۰	۶	Ba
خیر	موجود	بله	۲۲	۲۳۴	۹۷۶	۲۰۳۷	۴۰	۸	Pb

i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده

n تعداد نتایج پذیرفته شده

m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع برحسب mg/kg ماده خشک

mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده برحسب mg/kg

mS_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری

mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی

LOD حد تشخیص

جدول ت-۱۰- داده‌های صحت‌گذاری نمونه ۶ (سرباره، ریز)

نشان‌دهی سطح غلظت؟ m_{REF} بین $mm_{XRF} \pm 3 \times m_{S_r}$	آیا mm_{XRF} بالاتر از LOD است؟ $> 3 \times m_{S_r}$	آیا $mV_r < 30\%$ است؟	mV_r %	m_{S_r} mg/kg	mm_{XRF} mg/kg	m_{REF} mg/kg dm	n	l	عنصر
خیر	موجود	بله	۷	۱۶۸۸	۳۰۶۵۶	۱۳۴۰۰	۳۰	۶	S
خیر	موجود	بله	۵	۱۲۶۰	۲۱۴۶۶	۱۷۰۲۰	۳۵	۷	Cl
خیر	موجود	بله	۱۸	۲۷	۲۴۰	۵۲	۲۵	۵	V
بله	موجود	بله	۱۶	۱۰۸	۶۶۴	۵۰۳	۴۰	۸	Cr
بله	موجود	بله	۸	۱۳۱	۱۵۲۳	۱۳۹۰	۴۰	۸	Mn
بله	موجود	بله	۵	۳۳۲۹	۶۱۵۲۷	۶۸۵۰۰	۴۰	۸	Fe
خیر	موجود	بله	۲۳	۷۴	۷۶۵	۴۵	۲۵	۵	Co
بله	موجود	بله	۱۹	۳۷	۱۷۷	۲۲۸	۴۰	۸	Ni
بله	موجود	بله	۱۴	۴۶۸	۳۰۸۹	۳۱۳۰	۴۰	۸	Cu
بله	موجود	بله	۱۱	۵۳۶	۵۰۷۳	۴۱۹۰	۴۰	۸	Zn
-	-	خیر	۴۰	۱۰	۴۲	۲۶	۲۵	۵	As
بله	موجود	بله	۱۱	۳	۴۶	۳۸	۲۵	۵	Br
بله	موجود	بله	۱۶	۵	۳۵	۲۲	۳۰	۶	Mo
خیر	موجود	بله	۱۷	۵	۵۷	۲۱	۳۵	۷	Ag
-	-	خیر	۴۲	۹	۳۳	۱۲	۲۰	۴	Cd
بله	موجود	بله	۲۲	۷۸	۳۱۷	۱۸۶	۴۰	۸	Sn
بله	موجود	بله	۱۸	۶۰	۲۳۵	۱۳۸	۴۰	۸	Sb
بله	موجود	بله	۵	۱۰۹	۲۸۶۵	۳۱۰۰	۳۰	۶	Ba
خیر	موجود	بله	۸	۱۰۵	۱۲۶۸	۲۰۳۷	۴۰	۸	Pb

i تعداد آزمایشگاه‌های پذیرفته شده

n تعداد نتایج پذیرفته شده

m_{REF} مقدار عناصر تعیین شده با روش مرجع برحسب mg/kg ماده خشک

mm_{XRF} میانگین مقدار میانگین عنصر محاسبه شده از مجموعه n داده برحسب mg/kg

m_{S_r} میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری

mV_r میانگین انحراف استاندارد تکرارپذیری نسبی

LOD حد تشخیص

کتابنامه

- [۱] استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۵۸: سال ۱۳۹۲، کیفیت خاک - غربالگری خاک ها برای شناسایی عناصر انتخابی به روش طیف سنجی فلوئورسانس پرتوایکس پاشنده انری با استفاده از دستگاه دستی یا قابل حمل
- [۲] استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۱۵۲: سال ۱۳۹۳، کیفیت خاک - تعیین ترکیب عنصری به روش فلوئورسانس پرتو ایکس
- [3] EN 13656:2002, Characterization of waste - Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements
- [4] EN 16123:2013, Characterization of waste - Guidance on selection and application of screening methods
- [5] CEN/TR 16130:2011, Characterization of waste - On-site verification
- [6] CEN/TR 16176:2011, Characterization of waste - Screening methods for elemental composition by Xray fluorescence spectrometry for on-site verification
- [7] BUND/LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL (LAGA), ed. LAGA Project L.2.08 Applicability of handheld XRF system for waste characterization
- [8] Horwitz W., Kamps L.R., Boyer K.W. Quality assurance in the analysis of food and trace constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1980, 63 pp. 1344–1354
- [9] Vanhoof C., Holschbach-Bussian K.A., Bussian B.M., Cleven R. and Furtmann K., Applicability of portable XRF systems for screening waste loads on hazardous substances as incoming inspection at waste handling plants, accepted for publication in X-Ray Spectrom., 2013