



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۰۰۲۷

تجدید نظر اول

۱۳۹۳

INSO

10027

1st. Revision

2015

اندازه‌گیری مقدار کلرید آلی در نفت خام

Determination of organic chloride content
in crude oil

ICS:75.040

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 استاندارد کالاهای 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
«اندازه‌گیری مقدار کلرید آلی در نفت خام»
(تجدید نظر اول)

سمت و/ یا نمایندگی

هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی

رئیس:

نظری، سیمین
(دکتری شیمی)

دبیر:

کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف

نجفی، زینب
(فوق لیسانس)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس آزمایشگاه شرکت نفت پاسارگاد

احمد نژاد، سید عبدالوهاب
(لیسانس مهندس نفت)

مدیر کنترل کیفی شرکت نفت پاسارگاد

پوزش، سجاد
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

مدیر کنترل کیفی شرکت صنایع شیمیایی
شبنم خوزستان

چرم زاده، مهرناز
(فوق لیسانس شیمی)

هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت

حموله، طوبی
(دکتری شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد استان
خوزستان

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس ارشد شرکت ملی حفاری

دهدشتی زاده، الهام
(لیسانس شیمی)

کارشناس ارشد دانشکده نفت اهواز

رضایی نژاد، رامش
(فوق لیسانس شیمی)

سرپرست سرویس آزمایشگاه پتروشیمی
بوعلی سینا

شهرئی، داود
(فوق لیسانس)

کارشناس اداره کل استاندارد استان
خوزستان

مهر مولائی، فاطمه
(فوق لیسانس)

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
۲	۳ اصول آزمون
۳	۴ روش تقطیر و تخلیص
۶	۵ روش آزمون الف-کاهش سدیم بی فنیل و پتانسیومتری
۹	۶ روش آزمون ب- احتراق و میکروکولومتری
۱۴	۷ تضمین کیفیت/کنترل کیفیت (QA/QC)
۱۴	۸ دقت و انحراف
۱۷	پیوست الف (اطلاعاتی) بیانات کنترل کیفیت عمومی برای روش های آزمون D02

پیش گفتار

استاندارد " اندازه‌گیری مقدار کلرید آلی در نفت خام" نخستین بار در سال ۱۳۸۶ تدوین شد. این استاندارد بر اساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط شرکت پرشیا پژوهش شریف و تایید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدید نظر قرار گرفت و در پنجاه و چهارمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۹۳/۱۲/۲۰ 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 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 ارایه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۰۲۷: سال ۱۳۸۶ است.

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

ASTM D 4929: 2014, Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil

اندازه‌گیری مقدار کلرید آلی در نفت خام

هشدار- این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نمی‌کند. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین قوانین حدود کاربردی قبل از استفاده به عهده کاربر می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری کلرید آلی (بالاتر از یک میکروگرم بر گرم کلر دارای پیوند آلی) در نفت خام به دو روش، تقطیر و کاهش با سدیم بی فنیل یا تقطیر و میکروکولومتری است.

این روش آزمون، شامل تقطیر آزمون‌های نفت خام برای به دست آوردن یک برش نفتا قبل از اندازه‌گیری است. بنابراین مقدار کلرید برش نفتای کل نفت خام را می‌توان به دست آورد.

این استاندارد شامل دو روش آزمون است :

روش آزمون الف : اندازه‌گیری کلرید آلی در برش نفتای شسته شده نفت خام به روش کاهش سدیم بی فنیل و سپس تیتراسیون پتانسیومتری؛

روش آزمون ب: اندازه‌گیری کلریدهای آلی در برش نفتای شسته شده نفت خام به روش احتراق اکسیدی و سپس تیتراسیون میکروکولومتری می‌باشد.

انواع کلرید آلی دارای پتانسیل آسیب به فرایندهای پالایش می‌باشند. هیدروکلریک اسید می‌تواند در راکتورهای تصفیه هیدروژنی یا تبدیل تولید شود و اسید در نواحی تغلیظ سازی پالایش جمع می‌شود. غلظت‌های غیر قابل انتظار از کلریدهای آلی نمی‌توانند به طور موثری خنثی شده و ممکن است باعث صدمه شوند. کلریدهای آلی به طور طبیعی در نفت خام وجود ندارند و معمولاً در عملیات پاک‌سازی در محل تولید، خطوط لوله و یا مخازن به وجود می‌آیند. در صنعت نفت مهم است که روش‌های عمومی قابل دسترسی برای اندازه‌گیری کلریدهای آلی موجود در نفت خام به ویژه هنگام انتقال ذخیره، وجود داشته باشد.

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 تجدیدنظرهای 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 تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه-ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹، روش‌های نمونه برداری دستی از مواد و فرآورده‌های نفتی

۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۶۲۶۱، فرآورده‌های نفتی - تقطیر در فشار اتمسفر - روش آزمون

2-4 ASTM D 4177, Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

2-5 ASTM D 6299, Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

۳ اصول آزمون

نفت خام برای به دست آوردن یک برش نفتا در دمای 20.4°C تقطیر می‌شود. روش تقطیر باید مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۶۲۶۱ برای تقطیر فرآورده‌های نفتی باشد. برش نفتا با سود سوزآور شسته شده و در صورت لزوم این کار تکرار می‌شود تا تمامی هیدروژن سولفید از بین برود. سپس برش نفتای عاری از هیدروژن سولفید، با آب شسته می‌شود و در صورت نیاز شستشو تکرار می‌شود تا تمام هالیدهای (کلریدهای) معدنی از بین بروند.

دو روش آزمون جایگزین برای اندازه‌گیری کلرید آلی در برش نفتای شسته شده وجود دارد که به شرح زیر می‌باشد:

۱-۳ روش آزمون الف، کاهش سدیم بی فنیل و پتانسیومتری

برش نفتای شسته شده آزمون نفت خام وزن شده و به یک قیف جدا کننده حاوی واکنشگر سدیم بی فنیل در تولون منتقل می‌شود. واکنشگر یک ترکیب افزایشی سدیم و بی فنیل در اتیلن گلیکول دی متیل اتر می‌باشد. ماهیت رادیکال آزاد بودن این واکنشگر باعث می‌شود تا تبدیل هالوژن آلی به هالید معدنی خیلی سریع انجام شود. این واکنشگر در حقیقت سدیم فلزی را در ترکیبات آلی حل می‌کند. واکنشگر اضافی، تجزیه شده و مخلوط، اسیدی و فازها از یکدیگر جدا می‌شوند. فاز آبی تا حجم ۲۵ ml تا ۳۰ ml تبخیر می‌شود و پس از افزودن استون، محلول به روش پتانسیومتری تیتر می‌شود.

۲-۳ روش آزمون ب، احتراق و میکروکولومتری، برش نفتای شسته شده یک آزمون نفت خام به یک جریان جاری گاز حاوی ۸۰٪ اکسیژن و ۲۰٪ گاز خنثی مانند آرگون، هلیوم یا نیتروژن تزریق می‌شود. گاز و نمونه از میان یک لوله احتراق نگه داشته شده در دمای حدود 800°C عبور می‌کنند. کلر به کلرید و اکسی کلریدها تبدیل شده که بعد از آن وارد یک سل تیتراسیون می‌شوند که در آن با یون‌های نقره موجود در سل تیتراسیون واکنش می‌دهند. یون‌های نقره مصرف شده به روش کولومتری جایگزین می‌شوند. جریان کل مورد نیاز برای جایگزینی یون‌های نقره در حقیقت نشان دهنده میزان کلر موجود در نمونه‌های تزریق شده می‌باشد.

۳-۳ واکنشی که در سل تیتراسیون هنگام ورود کلرید انجام می‌گیرد مطابق زیر است:



۳-۴ یون نقره مصرف شده در واکنش بالا به روش کولومتری مطابق زیر تولید می‌شود :



۳-۵ این میکرواکی والان‌های نقره، معادل تعداد میکرواکی والان‌های یون نمونه قابل تیتراسیون هستند، که وارد سل تیتراسیون می‌شوند.

۴ روش تقطیر و تخلیص^۱

۴-۱ مواد و/یا واکنشگرها

در طول آزمون به جز در موارد ذکر شده، فقط از واکنشگرها 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.

۴-۱-۱ آب، به غیر از موارد ذکر شده فقط از آب مقطر یا آب درجه ۳ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

۴-۱-۲ استون، عاری از کلرید

هشدار - به شدت قابل اشتعال بوده و ممکن است باعث آتش سوزی‌های ناگهانی شود. برای سلامتی مضر است.

۴-۱-۳ محلول پتاس، پتاسیم هیدروکسید ۱ mol/l تهیه شده در آب مقطر/یون‌زدایی شده

هشدار - باعث سوختگی شدید پوست می‌شود.

۴-۱-۵ گریس درزبند

۴-۱-۶ تولوئن، عاری از کلرید

هشدار - قابل اشتعال می‌باشد. برای سلامتی مضر است.

۴-۲ وسایل

۴-۲-۱ بالن جوش ته‌گرد، از جنس بوروسیلیکات با گنجایش ۱۰۰۰ ml با یک گردن کوتاه با اتصال

شیشه‌ای سنباده‌ای خارجی ۲۴/۴۰

۴-۲-۲ رابط تی‌شکل، از جنس بوروسیلیکات با بازوی جانبی با زاویه ۷۵ درجه، و اتصالات شیشه‌ای

سنباده‌ای خارجی ۲۴/۴۰

۴-۲-۳ دماسنج، دماسنج ASTM 2C با دمای °C -۵ تا °C ۳۰۰

وسایل اندازه‌گیری دیگر دما مانند ترموکوپل‌ها یا دماسنج‌های مقاومتری را نیز می‌توان به کار برد.

دمای جدا شدن برش نفتا که با این دماسنج‌ها خوانده می‌شود مانند دمایی است که با دماسنج‌های جیوه‌ای به دست می‌آید.

۴-۲-۴ رابط دماسنج، از جنس بوروسیلیکات، با اتصال شیشه‌ای سرسنباده‌ای داخلی ۲۴/۴۰

۴-۲-۵ مبرد لیبیگ^۱، از جنس بوروسیلیکات، به طول ۳۰۰ mm با اتصالات شیشه‌ای سنباده‌ای ۲۴/۴۰

۴-۲-۶ رابط خروجی خلاء، از جنس بوروسیلیکات با زاویه خمش ۱۰۵ درجه، با اتصالات شیشه‌ای سرسنباده‌ای خارجی ۲۴/۴۰

۴-۲-۷ استوانه جمع‌کننده، از جنس بوروسیلیکات با گنجایش ۲۵۰ ml، و اتصال شیشه‌ای سرسنباده‌ای خارجی ۲۴/۴۰

۴-۲-۸ گیره‌های سیمی، از جنس فولاد زنگ‌نزن با اتصالات شیشه‌ای سنباده‌ای شماره ۲۴

۴-۲-۹ بالن جمع‌کننده، با گنجایش ۴۰۰۰ ml برای حمام یخ

۴-۲-۱۰ لوله مسی، برای انتقال حرارت به مبرد آب سرد، با قطر خارجی ۶٫۴ mm و طول ۳ m

۴-۲-۱۱ منتل حرارتی الکتریکی، با اندازه I ۱، المنت گرم‌کننده بالایی ۱۴۰ W و المنت گرم‌کننده پایینی ۳۸۰ W

۴-۲-۱۲ مبدل ولتاژ، برای کنترل دمای المنت‌های گرم‌کننده بالا و پایین ۱۲۰V و ۱۰ amps

۴-۲-۱۳ کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ یا معادل آن

۴-۳ نمونه‌برداری

نمونه‌برداری باید مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ یا استاندارد ASTM D 4177 انجام شود. برای حفظ ترکیبات فرار که در برخی نمونه‌ها وجود دارند، در ظروف محتوی نمونه را بیش‌تر از مقدار لزوم باز نگذارید. نمونه‌ها باید هرچه سریع‌تر بعد از دریافت از منابع توده مورد آزمون قرار گیرند تا از کاهش کلریدهای آلی یا آلودگی نمونه در اثر در معرض قرارگیری یا تماس با ظرف نمونه جلوگیری به عمل آید.

هشدار- نمونه‌هایی که در دماهای پایین‌تر از دمای اتاق جمع‌آوری می‌شوند، احتمالاً منبسط شده و باعث شکستن ظروف محتوی آن‌ها می‌شوند. برای چنین نمونه‌هایی ظرف را تا بالای آن پر نکنید و اجازه دهید تا فضای خالی مناسبی در بالای نمونه برای منبسط شدن آن باقی بماند.

چنانچه نمونه را بلافاصله استفاده نکردید، قبل از آنکه مقداری از آن را برای آزمون بردارید به آرامی ظرف محتوی نمونه را هم بزنید. برخی از نمونه‌ها برای همگن شدن نیاز به گرم کردن دارند.

هشدار- در صورتی که نیاز به گرم کردن نمونه باشد، دقت کنید تا هیچ گونه کلرید آلی موجود در هیدروکربن‌ها در اثر گرم شدن از بین نروند.

۴-۴ آماده‌سازی وسایل

۴-۴-۱ تمام وسایل شیشه‌ای را به طور متوالی با تولوئن و استون شستشو دهید. پس از شستشوی کامل آنها را به وسیله جریان‌ی از گاز نیتروژن خشک، خشک کنید. جرم‌های بالن ته‌گرد و استوانه جمع‌کننده را به دست آورده و ثبت کنید. وسایل شیشه‌ای تقطیر را سوار کنید، توسط گریس تمام اتصالات و گیره‌های سیمی را درزبندی کنید تا از شل شدن آنها ممانعت به عمل آید. موقعیت

1- Liebig condenser

دماسنج را با رابط تی شکل به گونه‌ای تنظیم کنید تا پایین‌ترین قسمت مویین، هم سطح بالاترین نقطه انتهایی دیواره داخلی رابط تی شکل که به مبرد وصل می‌شود، قرار گیرد.

یادآوری - در استاندارد ملی ایران شماره ۶۲۶۱ شکلی وجود دارد که موقعیت مناسب دماسنج را نشان داده است.

۴-۴-۲ لوله مسی را به شکل یک مارپیچ درآورید تا داخل بالن جمع‌کننده قرار گیرد. فضای خالی کافی در مرکز بالن بگذارید تا استوانه جمع‌کننده در آن قرار گیرد. با لوله PVC یک انتهای مارپیچ مسی را به منبع آب و انتهای دیگر آن را به پایین ژاکت خنک‌کننده مبرد لیبیگ وصل کنید. خروجی بالایی مبرد را به محل تخلیه آب متصل کنید. بالن جمع‌کننده را با مخلوط آب و یخ پر کنید، سپس آب را باز کنید. دمای مبرد را پایین‌تر از 10°C نگه دارید.

۴-۵ روش انجام آزمون

۴-۵-۱ ۵۰۰ ml نمونه نفت خام را داخل بالن ته‌گرد وزن شده بریزید. جرم بالن پر شده با نفت خام را با تقریب 0.1 g به دست آورده و ثبت کنید. بالن را به دستگاه تقطیر وصل کنید. منتل حرارتی را دور بالن قرار داده و آنها را در جای خود محکم کنید. منتل حرارتی را به مبدل ولتاژ وصل کنید. مبدل را روشن کنید. اکنون تقطیر شروع می‌شود. در طول تقطیر مبدل ولتاژ را به گونه‌ای تنظیم کنید که سرعت تقطیر حدود 5 ml بر دقیقه باشد. تقطیر را ادامه دهید تا زمانی که دماسنج، دمای 20.4°C را نشان دهد. تقطیر را با جدا کردن و خارج کردن استوانه جمع‌کننده به اتمام برسانید، پس از خارج کردن استوانه، مبدل ولتاژ را خاموش کنید و منتل حرارتی را از دور بالن بردارید. جرم استوانه جمع‌کننده و محصول تقطیر را به دست آورده و ثبت کنید.

۴-۵-۱-۱ بیانات دقت و انحراف فقط با استفاده از دماسنج‌های حیوه‌ای تعیین شده بود. بنابراین هنگامی که وسایل اندازه‌گیری دمایی دیگری به کار روند، دمای توقفی که به دست می‌آید، باید به گونه‌ای باشد که برش نفتا مشابه آنچه که هنگام به کار بردن دماسنج حیوه‌ای به دست می‌آید، باشد. انتظار نمی‌رود چنین ابزارهای متفاوت دمایی، ویژگی‌های دمایی مشابه دماسنج‌های حیوه‌ای را نشان دهند.

۴-۵-۲ برش نفتا را از استوانه جمع‌کننده به قیف جداکننده منتقل کرده و آن را با استفاده از قیف جداکننده سه بار با حجم‌های مساوی محلول پتاس (1 mol/l) شستشو دهید. سپس عمل شستشو را مجدداً توسط آب به همان ترتیب سه بار با حجم‌های مساوی تکرار کنید. شستشو با پتاس باعث خارج شدن هیدروژن سولفید می‌شود در حالی که شستشو با آب باعث خارج شدن مقادیر جزئی کلریدهای معدنی که به طور طبیعی در نفت خام وجود دارند و یا از ناخالصی‌های پتاس وارد نفتا می‌شوند، می‌گردد. پس از این که شستشو کامل شد، برش نفتا را صاف کنید تا آب اضافی باقی‌مانده خارج شود. برش نفتا را در یک بطری شیشه‌ای تمیز نگاه دارید. این برش نفتا اکنون می‌تواند برای تعیین کلریدهای آلی با روش سدیم بی‌فنیل یا روش احتراق/ میکروکولومتری مورد آزمون قرار گیرد.

۴-۵-۳ دانسیته نمونه نفت خام و برش نفتا را با به دست آوردن جرم 10.0 ml (استفاده از یک بالن حجم‌سنجی 10 ml) از هر یک از آنها با تقریب 0.1 g اندازه‌گیری کنید.

۴-۶ محاسبات

۴-۶-۱ مقدار کسر جرمی برش نفتا را مطابق رابطه ۱ محاسبه کنید.

$$f = M_n / M_c \quad (3)$$

که در آن:

f کسر جرمی نفتای جمع‌آوری شده؛

M_n جرم نفتای جمع‌آوری شده؛

M_c جرم آزمون نفت خام.

۴-۶-۲ دانسیته را بر حسب گرم بر میلی‌لیتر مطابق رابطه ۲ به دست آورید.

$$D = \frac{m}{v} \quad (4)$$

که در آن:

m جرم آزمون بر حسب گرم؛

v حجم آزمون بر حسب میلی‌لیتر.

۵ روش آزمون الف-کاهش سدیم بی‌فیل و پتانسیومتری

۵-۱ وسایل

۵-۱-۱ الکترودها، تمیزی و نگهداری صحیح از الکترودها در درستی این آزمون نقش مهمی دارد.

برای مراقبت از الکترودها دستورکارهای سازنده را دنبال کنید.

۵-۱-۱-۱ الکترودهای شیشه‌ای برای اهداف عمومی، هنگامی که الکترودهای شیشه‌ای به طور مداوم

مورد استفاده قرار گیرند، باید به وسیله کروم-سولفوریک اسید یا محلول تمیز کننده دیگری که اکسیدکننده‌ای قوی باشد، هر هفته تمیز شوند.

هشدار - این اسید یک اکسید کننده قوی بوده و می‌تواند باعث سوختگی شدید شود و مشکوک به سرطان‌زایی است.

۵-۱-۱-۲ الکترودها - نقره-نقره کلرید از نوع بیلت^۱

۵-۱-۲ تیتراکننده پتانسیومتری، تیتراکننده مجهز به یک بورت ۵ ml یا کوچک‌تر و همچنین یک

همزن مغناطیسی می‌باشد.

۵-۱-۳ کاغذ کنگورد

۵-۲ مواد و / یا واکنشگرها

در طول آزمون به جز در موارد ذکر شده، فقط از واکنشگرها 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.

۴-۱-۱ آب، به غیر از موارد ذکر شده فقط از آب مقطر یا آب درجه ۳ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

۵-۲-۱ استون، عاری از کلرید

هشدار- به شدت قابل اشتعال بوده و ممکن است باعث آتش‌سوزی‌های ناگهانی شود. برای سلامتی مضر است.

۵-۲-۲ ۴،۲،۲-تری متیل پنتان (ایزواکتان)، با خلوص واکنشگر

هشدار- قابل اشتعال بوده و برای سلامتی مضر است.

۵-۲-۳ نیتریک اسید، با غلظت تقریبی ۵ mol/l

۱۶۰ ml نیتریک اسید غلیظ را به حدود ۲۰۰ ml آب اضافه کرده و تا حجم ۵۰۰ ml رقیق کنید. هشدار- خورنده بوده و می‌تواند باعث سوختگی شدید شود.

۵-۲-۴ پروپانول، عاری از کلرید

هشدار- قابل اشتعال بوده و برای سلامتی مضر است.

۵-۲-۵ محلول استاندارد نقره نیترات آبی، با غلظت ۰٫۱ mol/l

۵-۲-۶ واکنشگر سدیم بی فنیل، این ماده در بطری‌های چهارگوش با ظرفیت ۱۴۷۸ ml (۰٫۵ oz) (از این به بعد در این استاندارد به نام ویال گفته می‌شود) بسته‌بندی می‌شود. محتویات کل ویال برای هر تجزیه استفاده می‌شود. هر ویال حاوی ۱۳ میلی‌اکی‌والان تا ۱۵ میلی‌اکی‌والان سدیم فعال است. واکنشگر سدیم بی فنیل را در مکان خنک نگه دارید ولی داخل یخچال قرار ندهید. پیش از استفاده، واکنشگر را تا دمای حدود 50°C گرم کرده و کاملاً تکان دهید تا از همگن بودن مایع اطمینان حاصل کنید.

۵-۲-۸ تولوئن، عاری از کلرید

هشدار- قابل اشتعال بوده و برای سلامتی مضر است.

۵-۳ آماده سازی وسایل

۵-۳-۱ پوشش دادن مجدد الکترودهای نقره-نقره کلرید

سطوح فلزی یک جفت الکتروود نقره-نقره کلرید را با یک پودر ساینده و شوینده ملایم تمیز کنید. الکترودها را با آب مقطر بشویید. نوک‌های فلزی آنها را در محلول پتاسیم کلرید اشباع غوطه‌ور کنید.

یک الکتروود را به قطب مثبت یک باتری $V \ 1/6$ و الکتروود دیگر را به قطب منفی وصل کنید. قطبیت باتری را چندین بار به مدت چند ثانیه برعکس کنید تا الکتروود گیرنده (متصل به قطب مثبت) به طور متناوب تمیز شده و دوباره پوشش داده شود. هنگامی که الکتروود گیرنده به طور کافی پوشش داده شود، نوک آن به رنگ بنفش برخورد خواهد گشت. ظهور رنگ بنفش در نتیجه برخورد نور با نقره کلرید تازه می باشد.

۴-۵ روش انجام آزمون

۴-۵-۱ برای جلوگیری از آلودگی، نهایت دقت را به عمل آورید. تمام وسایل شیشه‌ای را برای اندازه‌گیری کلرید نگه‌داری نمایید، و آنها را با آب مقطر و سپس با استون درست قبل از استفاده بشویید. از گریسه‌های درزبند حاوی کلر مانند گریس پلیمری کلروتتری فلئورواتیلن استفاده نکنید.

۴-۵-۲ ۵۰ ml تولوئن را درون قیف جدا کننده ۲۵۰ ml ریخته و محتویات یک ویال از واکنشگر سدیم بی فنیل را به آن اضافه کنید. قیف را بچرخانید تا مواد مخلوط شوند و حدود ۳۰ g برش نفتای شسته شده از نفت خام را که با تقریب ۰/۱ g وزن شده، اضافه کنید. جرم بطری نمونه را برای تعیین میزان دقیق نمونه برداشته شده، به دست آورید. درپوش قیف جدا کننده را بگذارید و آن را بچرخانید تا محتویات آن کاملاً مخلوط شوند. رنگ محلول یا سوسپانسیون حاصله باید سبز - آبی باشد. چنانچه به این رنگ نبود، مقدار بیشتری از واکنشگر سدیم بی فنیل اضافه کنید (یک ویال در هر نوبت) تا هنگامی که محلول یا سوسپانسیون به رنگ سبز - آبی در آید.

۴-۵-۳ ۱۰ دقیقه بعد از مخلوط کردن، صبر کنید تا واکنش کامل شود، سپس ۲ ml از ۲- پروپانول اضافه کرده و به آرامی قیف را در حالی که درپوش آن را برداشته‌اید، بچرخانید تا زمانی که رنگ سبز - آبی به رنگ سفید تغییر یابد، که نشان دهنده عدم وجود سدیم آزاد می باشد. درپوش قیف را ببندید و آن را به آرامی تکان دهید و پی در پی فشار ایجاد شده را از درپوش خارج کنید، سپس ۲۰ ml آب و ۱۰ ml نیتریک اسید ۵ mol/l به آن اضافه کنید. به آرامی تکان دهید و مجدداً به طور پی در پی فشار ایجاد شده را از درپوش خارج کنید. فاز آبی را با کاغذ کنگو رد آزمون کنید. چنانچه کاغذ به آبی تغییر رنگ نداد، نیتریک اسید با غلظت ۵ mol/l را در حجم‌های ۵ ml اضافه کنید تا رنگ آبی مشاهده شود.

۴-۵-۴ فاز آبی را درون یک قیف جدا کننده دیگر حاوی ۵۰ ml ایزواکتان تخلیه کرده و به خوبی تکان دهید. فاز آبی را درون یک بشر تیتراسیون ۲۵۰ ml تخلیه کنید. دومین استخراج فاز ایزواکتان را با ۲۵ ml آب که با چند قطره نیتریک اسید ۵ mol/l اسیدی شده، انجام دهید. محصول استخراج دوم را به یک بشر تیتراسیون ۲۵۰ ml اضافه کنید. محلول را روی صفحه داغ که دمای آن دقیقاً زیر نقطه جوش مایع است تبخیر کنید تا زمانی که ۲۵ ml تا ۳۰ ml از آن باقی بماند. تا کم‌تر از حجم ۲۵ ml نجوشانید یا تبخیر نکنید زیرا ممکن است کلرید هدر رود.

۴-۵-۵ محلول را خنک کرده و ۱۰۰ ml استون اضافه کنید. محلول را به صورت پتانسیومتری با

محلول نقره نیترات استاندارد (۰/۰۱ mol/l) با استفاده از الکتروود شیشه‌ای در برابر الکتروود نقره-نقره کلرید تیتر کنید. چنانچه یک تیتروکننده خودکار مانند مترام^۱ موجود است، از یک بورت پیستونی ۵ ml نیمه میکرو استفاده کنید. چنانچه تیتراسیون به وسیله یک PH متر دستی انجام می‌شود، از یک بورت پیستونی ۵ ml نیمه میکرو که می‌تواند تا سه رقم اعشار برحسب میلی‌لیتر را نشان دهد، استفاده کنید.

۴-۵-۶ نقطه پایانی تیتراسیون دستی را با رسم داده‌هایی که نشان دهنده تغییرات پتانسیل در برابر حجم محلول نقره نیترات مصرفی می‌باشند، تعیین کنید. نقطه پایانی واکنش را در تیتراسیون اتوماتیک از نقطه عطف منحنی تیتراسیون به دست آورید.

۴-۵-۷ برای هر گروه از نمونه‌هایی که آزمون می‌کنید، یک شاهد در نظر گرفته و تمام واکنشگرهای به کار رفته برای نمونه‌ها از جمله سدیم بی فنیل را برای شاهد نیز استفاده کرده و تمام مراحل آزمون را تکرار کنید با این تفاوت که نمونه وجود ندارد.

۵-۵ محاسبات

۱-۵-۵ غلظت کلرید را در برش نفتا برحسب میکرو گرم بر گرم مطابق رابطه ۳ محاسبه کنید.

$$\text{chloride} = \frac{(A - B)(M)(35460)}{W} \quad (5)$$

که در آن:

A حجم نیترات نقره مصرفی برای آزمون برحسب میلی لیتر؛

B حجم نیترات نقره مصرفی برای شاهد برحسب میلی لیتر؛

M مولاریته نقره نیترات ؛

W جرم نمونه برحسب گرم.

۲-۵-۵ غلظت کلرید آلی موجود در نمونه اصلی نفت خام را می توان با ضرب کردن غلظت کلرید

در برش نفتا (بند ۱-۵-۵ را ببینید) در کسر جرمی نفتا (بند ۴-۶-۱) به دست آورد.

۶-۵ مزاحمت‌ها

هالیدهای قابل تیتر شدن دیگر مانند هیدروبرمیک اسید و هیدرو یدیدریک اسید ممکن است به واکنش پاسخ مثبت نشان دهند.

۶ روش آزمون ب - احتراق و میکروکولومتری

۱-۶ مواد و/یا واکنشگرها

در طول آزمون به جز در موارد ذکر شده، فقط از واکنشگرها 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.

۱-۶-۱ آب، به غیر از موارد ذکر شده فقط از آب مقطر یا آب درجه ۳ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

۲-۱-۶ اسید استیک گلاسیال

هشدار - خورنده بوده و باعث سوختگی شدید می‌شود.

۳-۱-۶ آرگون، هلیوم، نیتروژن یا کربن دی‌اکسید، با خلوص بالا به عنوان گاز حامل هشدار - این گازها معمولاً در سیلندرها تحت فشار نگهداری می‌شوند. همچنین در صورت نشت باعث کاهش اکسیژن هوای محیط می‌شوند.

۴-۱-۶ محلول الکترولیت سل، استیک اسید ۷۰٪، ۳۰۰ ml آب واکنشگر را با ۷۰۰ ml استیک اسید (بند ۲-۱-۶) آمیخته و به خوبی مخلوط کنید.

۵-۱-۶ محلول ذخیره استاندارد کلرید، با غلظت ۱۰۰۰ mg کلرید بر لیتر. ۱,۵۸۷ g کلروبنزن را به درستی درون یک بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ ml ریخته و با ایزواکتان به حجم برسانید.

یادآوری - غلظت دقیق کلرید بر حسب میلی‌گرم بر لیتر را می‌توان با ضرب کردن جرم کلروبنزن در حاصلضرب جرم اتمی کلر تقسیم بر جرم مولکولی کلروبنزن و سپس ضرب کردن نتیجه در ۲۰۰۰ با استفاده از رابطه ۴ به دست آورد.

$$Cl = \frac{w \times m_1 \times 2000}{m_2} \quad (۶)$$

که در آن:

w جرم کلروبنزن وزن شده؛

m_1 جرم اتمی کلر؛

m_2 جرم مولکولی کلروبنزن.

۶-۱-۶ محلول استاندارد کلر، با غلظت ۱۰ mg کلرید بر لیتر. ۱۰ ml محلول ذخیره کلرید (بند ۶-۱-۵ را ببینید) را با پی‌پت درون بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml ریخته و با ۴،۲،۲-تری متیل پنتان (ایزواکتان) تا خط نشانه به حجم برسانید.

۶-۱-۷ کلروبنزن، با خلوص واکنشگر

۶-۱-۸ شیر تنظیم گاز، شیر تنظیم گاز دو مرحله‌ای باید برای گاز واکنش‌کننده و گاز حامل استفاده شود.

۶-۱-۹ ایزواکتان، ۴،۲،۲-تری متیل پنتان با درجه خلوص واکنشگر

۶-۱-۱۰ اکسیژن، با درجه خلوص بالا به عنوان گاز واکنش‌کننده

۶-۱-۱۱ نقره استات، پودر خالص برای محلول اشباع الکتروود مرجع

۶-۲ وسایل

۶-۲-۱ کوره احتراق، آزمون در یک کوره الکتریکی قادر به نگهداری دما در 800°C به منظور اکسایش بافت مواد آلی، اکسید می‌شود.

۶-۲-۲ لوله احتراق، از جنس کوارتز که به گونه‌ای ساخته شده که نمونه در قسمت ورودی آن کاملاً تبخیر شده و با یک گاز خنثی به ناحیه اکسیداسیون کشیده شده و در آنجا با اکسیژن مخلوط شده و می‌سوزد. ورودی لوله باید دارای یک سپتوم باشد تا بتوان سرنگ محتوی نمونه را وارد لوله کرد، همچنین باید دارای یک بازوی کناری باشد تا گازهای بی‌اثر و اکسیژن وارد لوله شوند. ناحیه مرکزی لوله باید دارای حجم کافی برای اطمینان از اکسایش کامل نمونه باشد.

۶-۲-۳ سل تیتراسیون، دارای یک جفت الکتروود مرجع - حسگر، برای تشخیص تغییرات غلظت یون نقره و یک جفت الکتروود مولد آند-کاتد به منظور ثابت نگه داشتن غلظت یون نقره و یک ورودی جهت ورود نمونه گازی از لوله پیرولیز باشد. الکترودهای حسگر، مرجع و آند باید الکترودهای نقره باشند. الکتروود کاتد باید یک سیم پلاتینی باشد. الکتروود مرجع در یک نیم‌سل محتوی نقره استات اشباع قرار می‌گیرد. الکتروولیت محتوی ۷۰٪ استیک اسید در آب است.

۶-۲-۴ میکروکولومتر، باید دارای قابلیت بهبود و کنترل انحراف بوده و توانایی اندازه‌گیری پتانسیل جفت الکتروود مرجع - حسگر را داشته باشد و همچنین بتواند این پتانسیل را با یک پتانسیل مبنا مقایسه کرده و اختلاف پتانسیل تقویت شده را به جفت الکتروود کار-کمکی اعمال کند به گونه‌ای که تیتراکننده تولید شود. سیگنال خروجی میکروکولومتر باید متناسب با جریان تولیدی باشد. میکروکولومتر ممکن است دارای یک نشانگر دیجیتالی و مداری باشد که سیگنال خروجی را مستقیماً به نانوگرم یا میکروگرم کلرید تبدیل کند.

۶-۲-۵ سرنگ نمونه‌برداری، یک سرنگ ۵۰ μl قادر به تحویل درست ۵ μl تا ۵۰ μl نمونه به درون لوله پیرولیز. یک سوزن سرنگ ۷۶،۲ mm یا ۱۵۲،۴ mm برای رسیدن به ورودی ناحیه احتراق با دمای تقریبی 500°C توصیه می‌شود.

۶-۲-۶ یک پمپ سرنگ با سرعت ثابت یا رابط توزیع کننده دستی را به منظور تسهیل تزریق آهسته نمونه به لوله احتراق می‌توان به کاربرد. پیشنهاد می‌شود که سرعت تزریق از $0.5 \mu\text{l/s}$ بیش تر نشود.

۶-۳ آماده سازی وسایل

دستگاه را مطابق دستور کارهای سازنده آماده کنید.

۶-۳-۱ شرایط عملکردی نوعی مطابق زیر می باشند:

شدت جریان گاز واکنش کننده، اکسیژن: 160 ml/min

شدت جریان گاز حامل: 40 ml/min

دمای کوره:

دمای ناحیه ورودی: 700°C

دمای ناحیه مرکزی و خروجی: 800°C

شرایط کولومتر:

ولتاژ مبنا: 240 mV تا 265 mV

نسبت ولتاژ خروجی به ورودی: Ca , 1200

۶-۳-۲ تنظیم ولتاژ مبنا را برای نقطه صفر سل تیتراسیون با تزریق مستقیم $30 \mu\text{l}$ آب عاری از کلرید به داخل سل تیتراسیون با استفاده از یک سوزن $15/24 \text{ cm}$ بهینه کنید. ولتاژ مبنا را با بالا و پایین بردن تنظیم کنید تا مقادیر جمع شده کل ناشی از رقیق سازی، به حداقل برسد.

۶-۴ روش انجام آزمون

۶-۴-۱ حدود $30 \mu\text{l}$ تا $40 \mu\text{l}$ نمونه برش نفتای شسته شده حاصل از نفت خام را توسط یک سرنگ $50 \mu\text{l}$ پر کنید، دقت کنید که حباب های هوا از بین بروند. سپس پیستون را فشار دهید به صورتی که علامت هلالی پایینی مایع روی نشانه $5 \mu\text{l}$ قرار گرفته و حجم مایع درون سرنگ را ثبت کنید. بعد از تزریق نمونه، دوباره پیستون را فشار دهید به صورتی که علامت هلالی پایینی مایع روی نشانه $5 \mu\text{l}$ قرار گرفته و حجم مایع درون سرنگ را ثبت کنید. اختلاف دو حجم خوانده شده، حجم نمونه تزریق شده می باشد.

۶-۴-۲ به طور جایگزین، می‌توان جرم سرنگ را قبل و بعد از تزریق به دست آورد تا میزان نمونه تزریق شده را تعیین کرد. این روش، دقت بیشتری نسبت به روش تحویل حجم دارد مشروط به این که یک ترازو با دقت $0.1 \text{ mg} \pm$ استفاده شده و سرنگ به منظور به دست آوردن توزین تکرارپذیر با دقت استفاده شود.

۶-۴-۳ نمونه را با سرعتی که از $0.5 \mu\text{l/s}$ تجاوز نکند، به داخل لوله پیرولیز تزریق کنید.

۶-۴-۴ در نمونه های کمتر از $5 \mu\text{g/g}$ ، شاهد سوزن-سپتوم به طور قابل ملاحظه‌ای آشکارتر می‌شود. به منظور بهبود دقت در آنالیز چنین نمونه هایی ابتدا سوزن سرنگ را درون ناحیه داغ کوره قرار دهید و منتظر بمانید تا عملیات تیتراژ شدن سوزن - سپتوم انجام گیرد و پس از آن نمونه یا استاندارد موجود در سرنگ را تزریق کنید.

۵-۴-۶ در آزمون‌های حاوی بیشتر از ۲۵ µg/g کلر، تنها ۵٫۰ µl از نمونه برای تزریق لازم است.
 ۶-۴-۶ بازیابی سیستم و کسر کلر در استاندارد تیترا شده را هر ۴ ساعت یک بار با تزریق محلول استاندارد تصدیق کنید. بازیابی سیستم به طور معمول ٪ ۸۵ یا بهتر است.
 ۷-۴-۶ اندازه گیری استاندارد کالیبراسیون را حداقل سه بار تکرار کنید.
 ۸-۴-۶ روزانه شاهد سیستم را با ایزواکتان درجه واکنشگر بررسی کنید. عدد شاهد را از داده‌های استاندارد و نمونه کم کنید. هنگامی که شاهد سوزن-سپتوم تیترا شده باشد (بند ۴-۴-۶ را ببینید)، شاهد سیستم به طور معمول حاوی کمتر از ۰٫۲ µg/g کلر است.

۵-۶ محاسبات

۱-۵-۶ غلظت کلرید را در برش نفتا برحسب میکروگرم بر گرم مطابق زیر محاسبه کنید.
 ۱-۱-۵-۶ برای میکروکولومترهایی که مستقیماً نانو گرم کلرید را می‌خوانند، از روابط زیر استفاده کنید.

$$\text{غلظت کلرید} = \frac{\text{خروجی شاهد}}{(V)(D)(RF)} - \frac{\text{خروجی نمونه}}{(V)(D)(RF)} \quad (۷)$$

یا :

$$\text{غلظت کلرید} = \frac{\text{خروجی شاهد}}{(M)(RF)} - \frac{\text{خروجی نمونه}}{(M)(RF)} \quad (۸)$$

که در آن :

خروجی مقدار انتگرال گیری شده نمایش داده شده (نمونه/استاندارد/شاهد)؛

V حجم تزریق شده برحسب میکرولیتر؛

D دانسیته بر حسب گرم بر میلی لیتر (بند ۴-۵-۳)؛

RF ضریب بازیابی، نسبت کلرید تعیین شده در استاندارد تقسیم بر مقدار استاندارد معلوم منهای

شاهد سیستم مطابق رابطه ۹ :

$$RF = \frac{\text{خروجی استاندارد}}{(V)(D)(C_S)} - \frac{\text{خروجی شاهد}}{(V)(D)(C_S)} \quad (۹)$$

که در آن :

M جرم آزمون برحسب میلی گرم؛

C_S غلظت استاندارد برحسب میلی گرم بر لیتر.

۶-۵-۱-۲ برای میکروکولومترهایی که فقط خروجی سیگنال آنالوگ به ثبات دارند، رابطه زیر به کار می‌رود.

$$B = \frac{(A)(X)(0.367)}{(R)(Y)(M)(RF)} \quad (10)$$

که در آن :

A مساحت سطح در واحدهای مناسب؛

X حساسیت ثبت کننده برای پاسخ مقیاس کامل بر حسب میلی ولت؛

$$0.367 = \frac{34.45 \text{gCl/eq}(10^{-3} \text{V/mV})(10^6 \mu\text{g/g})}{(96500 \text{coulombs/eq})}$$

R مقاومت بر حسب اهم؛

Y اکی والان مساحت برای پاسخ مقیاس کامل در ثبت کننده بر واحد مساحت دوم بر ثانیه؛

M جرم نمونه بر حسب گرم؛

RF ضریب بازسازی؛

B شاهد سیستم بر حسب میکروگرم بر گرم کلر.

۶-۵-۲ غلظت کلرید آلی در آزمون نفت خام اصلی را می‌توان با ضرب کردن غلظت کلرید برش نفتا (بند ۶-۵-۱) در مقدار کسر جرمی نفتا (بند ۴-۶-۱) به دست آورد.

۶-۶ مزاحمت‌ها

هالیدهای تیتروشدنی دیگر مانند هیدروبرمیک اسید و هیدرو یدیدریک اسید نیز به این واکنش جواب مثبت می‌دهند (HOI و HOBr باعث رسوب نقره نمی‌شوند). از آنجایی که این اکسی هالیدها در سل تیتراسیون واکنش نمی‌دهند حدود ۵۰٪ میکرو اکی والان آن‌ها تشخیص داده می‌شود.

۷ تضمین کیفیت/کنترل کیفیت (QA/QC)^۱

۷-۱ کارایی دستگاه و روش آزمون را با تجزیه یک نمونه QC تایید کنید.

۷-۱-۱ چنانچه قراردادهای QA/QC قبلاً برای تسهیل آزمون ایجاد شده باشد، می‌توان زمان تایید قابلیت اعتبار از آنها استفاده کرد.

۷-۱-۲ چنانچه قراردادهای QA/QC برای تسهیل آزمون ایجاد نشده باشد، از پیوست الف می‌توان به عنوان سیستم QA/QC استفاده کرد.

۷-۲ به کاربران این استاندارد پیشنهاد می‌شود که در توافقات قراردادی یک نفر یا بیش‌تر از طرفین قرارداد، آزمون ذکر شده در پیوست الف را انجام دهند.

۸ دقت و انحراف

۸-۱ دقت، دقت این روش آزمون که به وسیله بررسی آماری نتایج آزمون‌های بین آزمایشگاهی تعیین شده است، به صورت زیر می باشد:

۸-۱-۱ تکرارپذیری، اختلاف بین نتایج آزمون متوالی که توسط یک آزمون‌گر با استفاده از وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون یکسان به دست آمده است، در طولانی مدت با عملیات صحیح و معمول روش آزمون، فقط در یک مورد از بیست مورد از مقادیر زیر بیش تر می شود.

۸-۱-۱-۱ روش آزمون الف، مقادیر برای کلر پیوند شده آلی برای هر غلظت معلوم بیش تر از $1 \mu\text{g/g}$ کلر (در آزمون نفت خام اصلی) را می توان به صورت زیر به دست آورد.

$$r = 0.32(X + 0.33)^{0.644} \quad (11)$$

که در آن :

X غلظت کلرید برحسب میکروگرم بر گرم است.

۸-۱-۱-۲ روش آزمون ب، مقادیر برای کلر پیوند شده آلی برای هر غلظت معلوم بیش تر از $1 \mu\text{g/g}$ کلر (در آزمون نفت خام اصلی) را می توان به صورت زیر به دست آورد.

$$r = 1.01(X - 0.17)^{0.467} \quad (12)$$

که در آن :

X غلظت کلرید برحسب میکروگرم بر گرم است.

۸-۱-۲ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون منفرد و مستقل که توسط آزمون‌گرهای متفاوت در آزمایشگاه‌های متفاوت روی مواد آزمون یکسان به دست آمده است، در طولانی مدت با عملیات صحیح و معمول روش آزمون، فقط در یک مورد از بیست مورد از مقادیر زیر بیش تر می شود.

۸-۱-۲-۱ روش آزمون الف، مقادیر برای کلر پیوند شده آلی برای هر غلظت معلوم بیش تر از $1 \mu\text{g/g}$ کلر (در آزمون نفت خام اصلی) را می توان به صورت زیر به دست آورد.

$$r = 0.7(X + 0.33)^{0.644} \quad (13)$$

که در آن :

X غلظت کلرید برحسب میکروگرم بر گرم است.

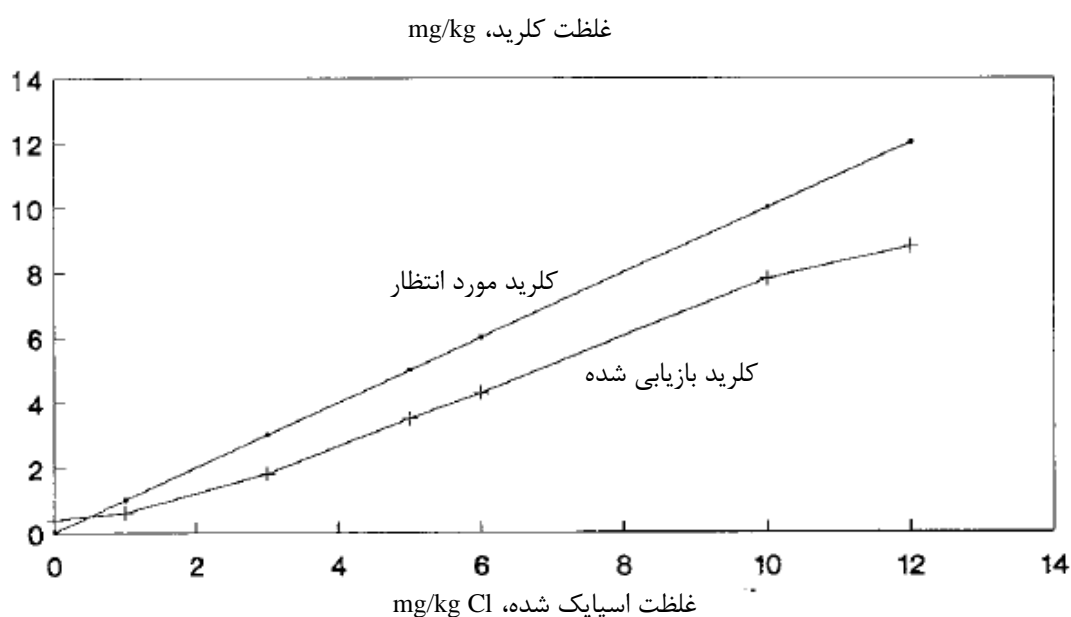
۸-۱-۲-۲ روش آزمون ب، مقادیر برای کلر پیوند شده آلی برای هر غلظت معلوم بیش تر از $1 \mu\text{g/g}$ کلر (در آزمون نفت خام اصلی) را می توان به صورت زیر به دست آورد.

$$r = 1.32(X - 0.17)^{0.467} \quad (14)$$

که در آن :

X غلظت کلرید برحسب میکروگرم بر گرم است.

۸-۲ انحراف، انحراف روش‌های آزمون الف و ب، با انجام تجزیه‌هایی با استفاده از غلظت‌های اسپایک شده مشخص و دقیق ترکیبات کلردار آلی مختلف در انواع گوناگون نفت خام بیان شده است. ثابت شده که در انواع مختلف نفت خام، انحراف روش‌های آزمون الف و ب پایین‌تر از مقادیر حقیقی آنها است. دلیل این مطلب آنست که تمام ترکیبات فرار از یک کمپلکس نفت خام تحت شرایط این آزمون تقطیر نخواهند شد. گستردگی این انحراف در شکل ۱ که در آن بازیابی‌های مختلف در مقابل غلظت‌های مشخص و دقیق ترکیبات آلی کلردار اسپایک شده مشخص شده است.



شکل ۱- بازیابی‌های اسپایک‌های کلرید آلی

پیوست الف

(اطلاعاتی)

بیانات کنترل کیفیت عمومی برای روش‌های آزمون D02

الف-۱ کارایی دستگاه و روش آزمون را با تجزیه یک نمونه کنترل کیفیت (QC) تایید کنید.

الف-۲ پیش از پایش فرآیند اندازه‌گیری، کاربر استاندارد نیاز به تعیین مقدار میانگین و حدود کنترل نمونه QC دارد (استاندارد ASTM D 6299 و MNL 7^۱ را ببینید).

الف-۳ نتایج کنترل کیفیت را ثبت کرده و آنها را به وسیله نمودارهای کنترلی یا دیگر روش‌های معادل آماری تجزیه کنید تا وضعیت کنترل آماری کل فرآیند آزمون تعیین شود (استاندارد ASTM D 6299 و MNL 7 را ببینید). هر گونه داده خارج از کنترل باید محرک بررسی علت باشد. نتایج این بررسی ممکن است منجر به کالیبراسیون مجدد دستگاه شود.

الف-۴ در صورت فقدان الزامات صریح ارائه شده در روش آزمون، تعداد آزمون‌های QC به اهمیت کیفیت مورد اندازه‌گیری، پایداری اثبات شده فرآیند آزمون و الزامات خریدار بستگی دارد. عموماً، توصیه می‌شود یک نمونه QC در هر روز از آزمون نمونه‌های روزانه، تجزیه شود. توصیه می‌شود تعداد QC وقتی تعداد زیادی از نمونه‌ها به صورت روزانه تجزیه می‌شوند، افزایش یابد. با این وجود وقتی ثابت شود که آزمون تحت کنترل آماری است، ممکن است تعداد آزمون QC کاهش یابد. توصیه می‌شود برای اطمینان از کیفیت داده‌ها، دقت نمونه QC به طور متناوب در برابر دقت روش آزمون ASTM بررسی شود.

الف-۵ توصیه می‌شود در صورت امکان، نوع نمونه QC که به طور منظم آزمون شده نماینده نمونه‌هایی باشد که به صورت روزانه تجزیه شده‌اند. توصیه می‌شود یک منبع وسیع از مواد نمونه QC برای دوره استفاده مورد نظر موجود بوده و تحت شرایط نگهداری مورد انتظار همگن و پایدار باشد.

الف-۶ برای رهنمودهای بیش‌تر در مورد روش‌های QC و نمودارهای کنترلی استاندارد ASTM D 6299 و MNL 7 را ببینید.

1-Manual of Presentation of Data Control Chart Analysis, 6th ed., Section 3: Control Chart for Individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA.