



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۷۷۶۰

چاپ اول

۱۳۹۲

INSO

17760

1st.Edition

2013

فراورده های نفتی و روان کننده ها - بهینه سازی، کالیبراسیون و معتبر سازی روش طیف سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی جهت تجزیه عنصری - آیین کار

**Petroleum products and lubricants-  
Optimization, calibration and validation of  
inductively coupled plasma-atomic  
emission spectrometry for elemental  
analysis- standard practice**

ICS: 75.080;75.100

## 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)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> 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 فرآورده های و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای فرآورده های تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای فرآورده های 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

« فرآورده های نفتی و روان کننده ها- بهینه سازی، کالیبراسیون و معتبر سازی روش طیف سنجی  
نشر اتمی- پلاسمای جفت شده القایی جهت تجزیه عنصری- آیین کار »

### رئیس:

سلیمی، حمید

( دکترای شیمی آلی )

### سمت و/ یا نمایندگی

عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

### دبیر:

بنازاده، علیرضا

( دکترای شیمی تجزیه )

عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

### اعضاء: ( اسامی به ترتیب حروف الفبا )

آریا نسب، فضا

( دکترای شیمی آلی )

عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

امینیان، وحید

( کارشناسی ارشد شیمی کاربردی )

معاون پژوهشگر شیمی و پتروشیمی  
پژوهشگاه استاندارد

بیگلری، حسن

( کارشناسی ارشد شیمی )

پژوهشگاه استاندارد

حافظ الفرقان، مجید

( کارشناسی ارشد شیمی )

شرکت نفت سپاهان

خالقی، ماهرو

( کارشناسی ارشد شیمی )

عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

خزلی، امیر

( کارشناسی ارشد شیمی )

شرکت نفت بهران

شرکت نفت بهران

ذاکری، علیرضا  
(کارشناسی شیمی)

شرکت نفت ایرانول

صدقی، محمد  
( کارشناسی شیمی )

عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

عدل نسب، لاله  
(دکترای شیمی تجزیه)

دانشگاه آزاد قزوین

عزیزی، سلامه  
( دکتری شیمی تجزیه )

عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد

قلی پور زنجانی، نوشین  
(دکترای مهندسی شیمی)

شرکت نفت کاسترول

کرم دوست، ساناز  
( کارشناسی ارشد شیمی )

عضو هیات علمی دانشگاه الزهرا

مرادلو، عمران  
( دکتری شیمی تجزیه )

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۳	۳ خلاصه آیین کار
۳	۴ تجهیزات
۷	۵ تداخلات
۱۲	۶ واکنشگر ها و مواد
۱۳	۷ کالیبراسیون
۱۵	۸ استاندارد های کالیبراسیون
۱۶	۹ آیین کار
۱۹	۱۰ کنترل کیفیت
۲۰	۱۱ گزارش

## پیش گفتار

استاندارد " فراورده های نفتی و روان کننده ها- بهینه سازی، کالیبراسیون و معتبر سازی روش طیف سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی جهت تجزیه عنصری- آیین کار " که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده است و در سیزدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فراورده های نفتی مورخ ۹۲/۱۰/۲۵ 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 پیشرفت های 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 D7260: 2012, Standard practice for optimization, calibration and validation of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) for elemental analysis of petroleum products and lubricants

## فراورده های نفتی و روان کننده ها- بهینه سازی، کالیبراسیون و معتبر سازی روش طیف سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی جهت تجزیه عنصری- آیین کار

هشدار- در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی نوشته نشده است. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط ایمنی و سلامتی مناسب و اجرای آن بر عهده کاربر این استاندارد است.

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، ارائه اطلاعاتی جهت کالیبراسیون و تعیین همزمان عناصر در فراورده های نفتی و روان کننده ها، با استفاده از طیف سنج نشر اتمی- پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES)<sup>۱</sup> است.

۱-۲ تجزیه صحیح عنصری فراورده های نفتی و روان کننده ها، جهت تعیین خصوصیات شیمیایی آنها ضروری است و جهت انطباق با مشخصات تجاری فراورده های، مورد استفاده قرار می گیرد.

۱-۳ بر اساس حداقل ۱۲ استاندارد روش آزمون ( به عنوان مثال: ASTM C1111, ASTM D4951, ASTM D5184, ASTM D5185, ASTM D5600 ASTM D5708, ASTM D6130, ASTM D6349, ASTM D6357, ASTM D7040, ASTM D7111, ASTM D7303, ASTM D7691 ) که در مورد آنالیز سوخت های فسیلی و مواد مرتبط با آنها به چاپ رسیده است، طیف سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی یکی از پر کاربرد ترین روش های تجزیه ای در صنعت نفت جهت تعیین همزمان عناصر می باشد.

۱-۴ مزایای استفاده از ICP-AES، شامل، حساسیت بالا برای اندازه گیری بسیاری از عناصر مورد توجه در صنعت نفت، تداخلات طیفی و شیمیایی به نسبت پایین، کالیبراسیون خطی همراه با گستره غلظتی وسیع، توانایی اندازه گیری تک عنصری و یا چند عنصری، توانایی کالیبراسیون دستگاه بر اساس استاندارد های عنصری بدون توجه به ترکیب شیمیایی عناصر و با در نظر گرفتن محدودیت هایی از قبیل حلالیت و فراریت عناصر در هنگام مه پاشی، می باشند. بنابراین این روش به عنوان یک روش برگزیده جهت آنالیز عنصری در صنعت نفت و روان کننده ها مطرح می شود.

### ۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن ها ارجاع داده شده است . بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می شود .

---

<sup>1</sup> Inductivity Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد ، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست . در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن ها ارجاع داده شده است ، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه های بعدی آن ها مورد نظر است .  
استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۶۴۷۲: سال ۱۳۹۱، مواد نفتی سوختی - تعیین آلومینیوم و سیلیسیم به وسیله طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی و طیف‌سنجی جذب اتمی - روش آزمون.

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۷۷: سال ۱۳۸۶، روغنهای روان کننده اندازه گیری عناصر مواد افزودنی در روغنهای روان کننده به وسیله دستگاه های طیف سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی.

۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹: سال ۱۳۷۷، روشهای نمونه‌برداری دستی از مواد و فرآورده‌های نفتی.

**2-4** ASTM D4307, Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards.

**2-5** ASTM D6299, Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance.

**2-6** ASTM D6792, Practice for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories.

**2-7** ASTM C1111, Test method for determining elements in waste streams by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy.

**2-8** ASTM C1109, Practice for analysis of aqueous leachates from nuclear waste materials using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy.

**2-9** ASTM D1976, Test method for elements in water by inductively- coupled argon plasma atomic emission spectroscopy.

**2-10** ASTM D5185, Test method for determination of additive elements, wear metals, and contaminants in used lubricating oils and determination of selected elements in base oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

**2-11** ASTM D5600, Test method for trace metals in petroleum coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

**2-12** ASTM D5708, Test methods for determination of nickel, vanadium, and iron in crude oils and residual fuels by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry.

**2-13** ASTM D6130, Test method for determination of silicon and other elements in engine coolant by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy.



**2-14** ASTM D6349, Test method for determination of major and minor elements in coal, coke, and solid residues from combustion of coal and coke by inductively coupled plasma—atomic emission spectrometry.

**2-15** ASTM D6357, Test methods for determination of trace elements in coal, coke, and combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and graphite furnace atomic Ab.

**2-16** ASTM D7040, Test method for determination of low levels of phosphorus in ILSAC GF 4 and similar grade engine oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

**2-17** ASTM D7111, Test method for determination of trace elements in middle distillate fuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

**2-18** ASTM D7303, Test method for determination of metals in lubricating greases by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

**2-19** ASTM D7691, Test method for multielement analysis of crude oils using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

**2-20** ASTM E1479 Practice for describing and specifying inductively- coupled plasma atomic emission spectrometers.

**2-21** IP 437 Determination of additive elements in unused lubricating oils and additive packages by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

**2-22** ISO/TC 17/SC 1 N 883 Guidelines for the preparation of standard methods of analysis using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and for use of ICP spectrometry for the determination of chemical composition (1991).

### ۳ خلاصه آیین کار

۱-۳ دستگاه ICP-AES به منظور تعیین ترکیب عنصری بسیاری از نمونه های مایع به کار می رود. جزئیات در مورد اجزاء دستگاه در استاندارد بند ۲-۲۰ شرح داده شده است. در این آیین کار، دستورالعمل های مربوط به کالیبراسیون و اعتبار سنجی کارایی دستگاه به صورت مختصر بیان شده است.

### ۴ تجهیزات

۱-۴ طیف سنج<sup>۱</sup> - دستگاه طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی با پهنای خطوط طیفی ۰/۰۵ nm و یا کمتر مورد نیاز است. طیف سنج ممکن است قابلیت اندازه گیری همزمان عناصر و یا تعیین عناصر با روبش

---

<sup>1</sup> Spectrometer

متناوب را داشته باشد. بر اساس خطوط طیفی انتخاب شده، می توان از هوا، گاز بی اثر و یا خلاء در مسیر نوری استفاده نمود. سیستم قرائت می تواند به صورت آنالوگ و یا دیجیتال باشد.

۲-۴ یک دستگاه ICP-AES معمولا از چندین جزء تشکیل شده است که شامل مولد فرکانس رادیویی، شبکه انطباق مقاومت ظاهری<sup>۱</sup>، سیم پیچ القایی، مشعل پلاسما، سیستم جرقه زنی پلاسما، سیستم ورودی نمونه، سیستم جمع آوری نور، شکاف ورودی و عنصر پخش کننده جهت تفکیک و اندازه گیری شدت طول موج های نشر شده از پلاسما، یک یا چند دستگاه جهت تبدیل شدت نور نشر شده به جریان الکتریکی یا ولتاژ، یک یا چند پیش تقویت کننده آنالوگ، یک و یا چند مبدل آنالوگ به دیجیتال و یک کامپیوتر به همراه چاپگر، می باشد. اگر از آشکارسازهای حالت جامد<sup>۲</sup> CCD و یا<sup>۳</sup> CID استفاده گردد، ممکن است نیازی به مبدل های اضافی آنالوگ به دیجیتال نباشد. اخیرا دستگاه های مجهز به این آشکارسازها جایگزین دستگاه های مجهز به لوله های فوتو تکثیر کننده<sup>۴</sup> شده اند. این آشکارسازها ممکن است قدرت تفکیک بالایی نداشته باشند، اما توانایی تشخیص تعداد طول موج های بالایی را به صورت همزمان دارند.

۱-۲-۴ شدت نور نشر شده از پلاسما را می توان به دو صورت محوری و شعاعی اندازه گیری کرد. اندازه گیری در راستای محوری سبب افزایش حساسیت تا حدود ۱۰ برابر می شود. با وجود این، وابسته به طول موج های انتخابی و بافت نمونه و تداخلات حاصله از نشر های مولکولی، ممکن است این افزایش حساسیت کاهش یابد (بخصوص در مورد محلول های آلی در برابر آبی).

۲-۲-۴ طیف سنج پله ای<sup>۵</sup> - اخیرا توری های پله ای در چندین طیف سنج پلاسما تجاری مورد استفاده قرار گرفته اند. در این دستگاه از منشور به منظور افزایش در توان تفکیک تکفامساز استفاده می شود. جهت استفاده از این دستگاه در محدوده وسیعی از طول موج ها، طیف سنج باید در مرتبه های پراش متفاوتی بکار گرفته شود. این مرحله شامل برنامه پیچیده روبش طول موج است که توسط تکفامساز کنترل شده با کامپیوتر انجام می گیرد. با وجود اینکه قدرت تفکیک تکفامساز توری دار در ناحیه عملکرد نسبتا ثابت است، قدرت تفکیک عملی یک تکفامساز پله ای می تواند به طور قابل ملاحظه ای با طول موج تغییر کند. بطور ذاتی توان تفکیک تئوری بالاتری در مرتبه های پراش بالاتر حاصل می شود. حد تشخیص بدست آمده در این طیف سنج ها قابل مقایسه با طیف سنج های توری دار می باشد.

<sup>1</sup> Impedance matching network

<sup>2</sup> Charge coupled device

<sup>3</sup> Charge injection device

<sup>4</sup> Photomultiplier tube

<sup>5</sup> Echelle spectrometers

#### ۳-۴ محیط طیف سنج

۱-۳-۴ برخی از سازندگان سیستمی را جهت ثابت نگه داشتن دما در مسیر نوری و محیط ورودی نمونه فراهم کرده اند و نیازی به کنترل دمای خارجی در محدوده خاص نمی باشد. سایر سازندگان طیف سنج را به گونه ای طراحی کرده اند که بدون نیاز به کنترل دمای داخلی دستگاه، در محدوده مشخصی از تغییرات دمایی محیط، طیف سنج شرایط پایداری داشته باشد.

۲-۳-۴ از آنجایی که تغییرات رطوبت و دما ممکن است بر سیستم ورودی نمونه، آشکارساز و سیستم قرائت نمونه تاثیر گذار باشد، بسیاری از تولید کنندگان مشخص نموده اند که دقت کافی باید جهت تعیین مکان طیف سنج در نظر گرفته شود، بطوریکه تغییرات دمایی و رطوبت نسبی به حداقل برسد و کاربر نیاز به فراهم کردن محیطی با مشخصات ذکر شده را دارد. این عمل، یکی از مهمترین فاکتور های تاثیر گذار جهت کارایی بهینه سیستم ICP-AES است.

۳-۳-۴ توان خروجی ژنراتور و جریان گاز پلازما تعیین کننده دمای پلازما است و اثر قابل توجهی بر روی شدت نشر نمونه و زمینه دارد. بنابر این، باید توان اعمالی و جریان گاز جهت کنترل نسبت نشر نمونه به نشر زمینه و همچنین کنترل شدت نشر حاصله از بافت نمونه تنظیم گردند.

#### ۴-۴ مسیر نوری

۱-۴-۴ از آنجایی که جذب اکسیژن در طول موج های زیر ۲۰۰ nm افزایش می یابد، کارایی دستگاه های استفاده کننده از هوا در مسیر نوری، در این محدوده کاهش می یابد و به طور کلی در طول موج های زیر ۱۹۰ nm مفید نمی باشند.

۲-۴-۴ پالایش<sup>۱</sup> نمودن مسیر نوری با گاز های نیتروژن، آرگون و یا سایر گازهایی که جذب پایینی در این ناحیه دارند، ممکن است سبب گسترش ناحیه طول موجی به طول موج های زیر ۱۶۷ nm بشود. به طور کلی، استفاده از این گازها جهت پالایش مسیر نوری هزینه پایین تری نسبت به استفاده از سیستم های خلاء دارند.

#### ۵-۴ انتخاب طول موج

۱-۵-۴ زمانی که در مواردی خاص، طول موج هایی در مکان ثابت در چند فام کننده های پاشن-رانگ<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار می گیرند، همکاری نزدیک بین سازنده دستگاه و کاربر، از اهمیت زیادی برخوردار است. در طیف سنج هایی که از دوربین به عنوان آشکارساز استفاده می گردد، این مشکل وجود ندارد.

<sup>1</sup> Purging

<sup>2</sup> Paschen-Runge polychromator

۴-۵-۲ در صورت امکان طول موجی را انتخاب کنید که شدت سیگنال نشری مربوط به آن در حدود ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر شدت سیگنال حد تشخیص باشد. همچنین باید اطمینان حاصل شود که طول موج انتخاب شده تداخلی با سایر عناصر نداشته باشد.

۴-۵-۳ در اغلب موارد بجای استفاده از خطوط اتمی، خطوط یونی انتخاب می گردند که به منظور جلوگیری از تداخلات طیفی و افزایش حساسیت می باشد. انتخاب این خطوط بر اساس نوع نمونه و بافت مربوط به آن می باشد.

۴-۶ پمپ پریستالتیک - تفاوت در ویسکوزیته محلول نمونه های مورد آزمایش و محلول های استاندارد می تواند سبب اختلاف در سرعت مکش این محلول ها گردد که به طور نامطلوبی بر میزان صحت آنالیز تاثیر گذار است. این اثرات با استفاده از یک پمپ پریستالتیک (و یا استاندارد داخلی) به حداقل می رسد. در صورت استفاده از پمپ، بازبینی روزانه لوله ها و جایگزینی آنها در صورت لزوم قبل از شروع آزمون باید انجام شود. سرعت مکش نمونه ها را بررسی کنید و آن را روی سرعت مورد نظر تنظیم نمایید. جهت جلوگیری از آسیب به لوله ها، سازگاری محلول مورد آزمون با لوله ها باید در نظر گرفته شود. برای این منظور انواع مختلفی از لوله های پلیمری در دسترس هستند که با یک تست عملی ساده توسط یک حلال و یا نمونه، سازگاری آنها مورد بررسی قرار می گیرد. به طور کلی غوطه ور نمودن لوله انتخاب شده در حلال و یا بافت نمونه مورد نظر به مدت یک شبانه روز نباید باعث نرم شدن، ترک خوردن و آسیب به آن شود.

۴-۷ بر اساس طراحی مه پاش، جریان ناکافی حلال (جریان کمتر از سرعت های مکش آزاد طبیعی<sup>۱</sup>) می تواند در تولید آئروسول اثر نامطلوب بگذارد. جریان یکنواخت و ثابت نمونه می تواند به افزایش حساسیت اندازه گیری کمک کند.

۴-۸ مشعل<sup>۲</sup> - بازرسی مشعل قبل از آزمون جهت حذف ناخالصی ها و در صورت نیاز انجام تعمیرات مربوطه، مناسب می باشد. باید مشعلی پاکیزه و عاری از هر گونه کربن مورد استفاده قرار بگیرد. در صورت اکسیداسیون سیم پیچ بار و یا نشت خنک کننده، این سیم پیچ باید جایگزین و یا تمیز گردد. شیشه نیز ممکن است در اثر تزریق اکسیژن، در ناحیه نوک مه پاش، مات شود.

۴-۹ ایمنی - دستگاه ICP-AES معمولا بعنوان یک دستگاه خطرناک شناخته نمی شود. هرچند رعایت نکات ایمنی با توجه به بخارات، گرمای تولید شده و تابش نور ماوراء بنفش باید رعایت شود. تجهیزات مربوط به دستگاه باید بر اساس دستورالعمل سازنده مورد استفاده قرار بگیرند. هیچ تلاشی جهت باز نمودن قسمت های

<sup>1</sup> Natural free aspiration rates

<sup>2</sup> Torch

داخلی دستگاه نکنید و تمامی پوشش های ایمنی باید در مکان مربوط به خود قرار بگیرند. قبل از دست زدن به قسمت های گرم دستگاه، زمان کافی برای سرد شدن آنها باید در نظر گرفته شود.

۴-۹-۱ بخارات تولید شده توسط پلاسما و هر گونه ازون تشکیل شده در اثر تابش ماوراء بنفش، باید توسط یک دودکش مقاوم به گرما و اسید (اسیدها می توانند ناشی از هالوژن ها و یا سولفات ها و نیترات های موجود در محلول باشند) و مجهز به فنی با قدرت کافی خارج گردند.

۴-۹-۲ جهت محافظت از چشم و پوست کاربر، یک پنجره جاذب نور مرئی- ماوراء بنفش، باید در جای مناسب قرار بگیرد.

۴-۹-۳ اغلب نمونه های آلی و حلال های مورد استفاده در آنالیز ICP-AES سمی و خطرناک هستند. لذا، جهت جلوگیری از صدمه به کاربر، تمامی احتیاط های لازم در هنگام کار کردن با این مواد باید در نظر گرفته شوند. بررسی MSDS و سایر اطلاعات ایمنی، قبل از کار کردن با مواد مورد نظر، لازم است.

## ۵ تداخلات

۵-۱ تداخلات مختلفی بر عدم صحت نتایج تعیین عناصر توسط طیف سنج ICP-AES موثر هستند. به طور کلی این تداخلات به سه دسته تقسیم می شوند، طیفی، فیزیکی و شیمیایی.

### ۵-۲ تداخلات طیفی

یادآوری- روش عملی تصحیح تداخلات طیفی به همراه جزئیات در استاندارد بند ۲-۱۰ شرح داده شده است.

۵-۲-۱ تداخلات طیفی را می توان به چند دسته طبقه بندی کرد (۱) همپوشانی با خطوط طیفی نشر شده از سایر عناصر (۲) همپوشانی با طیف نواری ناشی از ترکیبات مولکولی (۳) تاثیر طیف زمینه حاصله از پدیده های پیوسته (۴) تاثیر طیف زمینه ناشی از نورهای سرگردان نشر شده توسط عناصری با غلظت بالا. با طیف سنج های پله ای، می توان با اندازه گیری شدت خطوط نشری در ۲ و یا چند طول موج، برخی از تداخلات طیفی را مشخص نمود.

۵-۲-۲ تداخلات بین عنصری- این تداخلات با تصحیح داده های بدست آمده توسط کامپیوتر و با اندازه گیری شدت نشر عنصر تداخل کننده در طول موج مورد نظر، جبران می شود. سیستم های تجزیه ای مختلف تا حدودی سطوح متفاوتی از تداخلات را نشان می دهند. بنابراین اثرات مزاحمت برای هر یک از سیستم ها باید جداگانه بررسی شوند. حداکثر ۲٪ تصحیح ممکن است قابل قبول باشد.

۵-۲-۲-۱ احتمال همپوشانی طیفی ناشی از حضور سایر عناصر را می توان با اندازه گیری نشر حاصل از محلول خالص تک عنصری عناصر تداخل کننده تخمین زد. به هنگام تجزیه نمونه هایی با ترکیب مجهول، استفاده از جداول طیفی جهت آگاهی از همپوشانی احتمالی بسیار مفید است. همپوشانی ممکن است در طول موج مربوط پیک عنصر مورد نظر و یا در یکی از ۲ نقطه انتخابی طیف زمینه ظاهر گردد. در صورتیکه همپوشانی طیفی بسیار شدید باشد ( به عنوان مثال ۵۰٪) تغییر خطوط انتخابی ممکن است سبب کاهش تداخلات طیفی شود. انتخاب صحیح نقاط طیف زمینه ممکن است باعث جلوگیری و یا کاهش مزاحمت های طیفی در اندازه گیری همزمان عناصر شود. پیشنهاد می شود، جهت بررسی و ارزیابی عناصر ایجاد کننده تداخلات طیفی، از محلول های چند عنصری با درجه خلوص بالا استفاده گردد. باید توجه داشت که تهیه محلول های چند عنصری با خلوص بالا، بخصوص محلول های استاندارد آلی- فلزی، همواره امکان پذیر نخواهد بود.

۵-۲-۲-۲ در فرایند انتخاب طول موج در پلی کروماتور ها، احتمال تداخلات طیفی نیز باید در نظر گرفته شود. در دستگاه های متوالی، تغییر خطوط طیفی برای جلوگیری از احتمال همپوشانی مطلوب می باشد، حتی اگر حساسیت اندازه گیری در طول موج انتخاب شده کمتر باشد.

۵-۲-۲-۳ امکان همپوشانی طیفی توسط عناصر مشخص نشده نیز وجود دارد. در دستگاه های تجزیه ای همزمان ممکن است نصب چند سخت افزار اضافی جهت تصحیح تاثیر سایر عناصر و یا تعیین یک عنصر در ۲ یا چند طول موج مورد نیاز باشد. در دستگاه های متوالی با اندازه گیری شدت نشر سایر خطوط عناصر مزاحم، تصحیح تاثیر آنها در طول موج مورد نظر امکان پذیر می شود.

۵-۲-۳ مزاحمت های بین عنصری- زمانی که مزاحمت های بین عنصری قابل چشم پوشی نباشند، تصحیح لازم باید با نرم افزار های مربوطه و یا روش تجربی شرح داده شده در مرجع بند ۲-۱۰ انجام می گیرد. جزئیات بیشتر در این مورد در مرجع بند ۲-۸ شرح داده شده است. هرگاه امکان تعیین خطوط تجزیه ای و مزاحمت ها بطور تکرار پذیر و دقیق وجود نداشته باشد، این روش تجربی مورد استفاده قرار نمی گیرد. یک کاربر با هر سیستمی که کار می کند، باید همواره احتمال حضور عناصر غیر قابل انتظار جهت تولید خطوط طیفی مزاحم را بدهد.

۵-۲-۳-۱ در روش تجربی تصحیح مزاحمت های طیفی، از فاکتورهای تصحیح تعیین شده توسط محلول های تک عنصری با خلوص بالا، که در شرایط مشابه با آنالیز گونه مورد نظر بدست آمده اند، جهت تصحیح مزاحمت های طیفی محلول مجهول استفاده می شود. با اینکه شرایط پلاسما می تواند به طور صحیح روزانه تکرار شود، فاکتور تصحیح تداخلات که تاثیری مشخص بر نتایج بدست آمده خواهد گذاشت، باید در هنگام تجزیه عنصر مورد نظر تعیین شود.

---

<sup>1</sup> polychromators

۴-۲-۵ تداخلات نوار مولکولی - این تداخلات از همپوشانی طیفی باند مولکولی با طول موج مورد نظر ایجاد می شود، که با انتخاب دقیق طول موج می توان آن را حذف نمود.

۵-۲-۵ تداخلات طیف زمینه - این تداخلات را می توان با اندازه گیری شدت طیف زمینه در طول موجی نزدیک به خطوط طیفی آنالیت و انجام تصحیحات لازم، جبران نمود. نسبت سیگنال در طول موج مورد نظر نسبت به طیف زمینه باید حداقل ۳ تا ۵ باشد.

۱-۵-۲-۵ طول موج انتخاب شده باید دارای حساسیتی بالا، شکل پیک مناسب و حداقل مزاحمت باشد. زمانی که عنصری با غلظت بسیار پایین مورد سنجش قرار می گیرد، تصحیح زمینه ضروری است.

۲-۵-۲-۵ انتخاب مناسب طول موج ها برای تصحیح زمینه در تعیین تعدادی از عناصر بسیار بحرانی است. به عنوان مثال، از آنجایی که خط نشری غالب سدیم (۵۸۸/۹۹۵ nm) به خط نشری آرگون بسیار نزدیک است و سبب تداخل طیفی می گردد، بنابراین پیشنهاد می شود که طیف نمونه و محلول های استاندارد در طول موج نشری سدیم با یکدیگر مقایسه گردند تا از صحت سیگنال های حاصله اطمینان حاصل شود.

۳-۵-۲-۵ زمانی که خطوط نشری بر روی یک زمینه با شدت بالا قرار می گیرد ( به عنوان مثال خط نشری سدیم در بالا) اندازه گیری شدت نشر زمینه در یک طول موج ممکن است منجر به ارائه نتایج صحیح نشود. در این موارد تصحیح طیف زمینه در طول موج های بالاتر و پایین تر خط نشری پیشنهاد می شود. علاوه بر این، برخی از طیف سنج های مجهز به لوله فوتو تکثیر کننده که دارای قدرت تفکیک پایینی هستند، ممکن است، نتایج صحیحی را ارائه نکنند.

۳-۵ مزاحمت های فیزیکی - این مزاحمت ها معمولا در اثر فرایند مه پاشی و انتقال نمونه ایجاد می گردند. تغییر در خصوصیات از قبیل ویسکوزیته و کشش سطحی می تواند منجر به خطاهای قابل توجهی بخصوص در مورد نمونه هایی که حاوی غلظت بالایی از حل شونده جامد و یا غلظت بالایی از اسید هستند، شوند. جهت اندازه گیری نمونه های روغنی برای جلوگیری از انسداد در مسیر انتقال نمونه می توان از مه پاش باینگتون<sup>۱</sup> استفاده کرد. همچنین استفاده از پمپ پرستالیتیک می تواند این اثرات را تا حدی کاهش دهد. برخی از این مزاحمت ها را می توان با رقیق سازی نمونه تا ۱۰ برابر مقدار اولیه آن و یا استفاده از روش افزایش استاندارد تا حدود زیادی کاهش داد. اگرچه، رقیق سازی نمونه و یا روش افزایش استاندارد مزاحمت های ناشی از تبخیر برخی از گونه ها را جبران نمی کند.

۱-۳-۵ در محلول های آلی، گرفتگی ورودی مشعل توسط دوده های کربنی یکی از مشکلات جدی می باشد. همچنین، این اتفاق در مورد محلول های آبی حاوی غلظت بالایی از مواد حل شده، توسط ته نشینی نمک های

<sup>1</sup> Babington nebulizer

مختلف، مشاهده می شود. با این وجود، این اثر در مورد نمونه های آلی نسبت به نمونه های آبی شدیدتر می باشد. بافت پیچیده در محلول های آلی سبب می شود عواملی نظیر فراریت، قطبیت، کشش سطحی و ویسکوزیته محلول تاثیر قابل توجهی بر انتقال نمونه بگذارد. بدون شک، سرعت تبخیر نمونه اثر چشمگیری بر انتقال نمونه و صحت نتایج خواهد گذاشت.

۵-۳-۲ ذرات معلق و سایر ذرات حاصل از فرسایش در روغن های کارکرده تاثیر نامطلوبی بر صحت نتایج می گذارند. بنابراین، یکنواخت کردن نمونه جهت دستیابی به نتایج صحیح از اهمیت زیادی برخوردار است. در اغلب موارد روغن های کارکرده پیش از آزمون توسط یک حمام التراسونیک و یا یک همزن یکنواخت می شوند. همچنین، جهت جلوگیری از تجمع ذرات، فاصله زمانی بین یکنواخت نمودن و سنجش نمونه، باید به حداقل برسد. بنابر این در این موارد، نمونه بردار خودکار مورد استفاده قرار نمی گیرد.

۵-۳-۳ جهت به حداقل رساندن تاثیرات نامطلوب در انتقال نمونه و همچنین کاهش تداخلات طیفی که ناشی از نمونه هایی با ویسکوزیته بالا، بهبود دهنده های ویسکوزیته و یا افزودنی های روغن می باشند، نمونه و استاندارد ها را تا حد ممکن رقیق کنید. نمونه ها و استاندارد ها نباید حاوی بیش از ۱۰٪ روغن باشند. همچنین زمانی که نمونه ها با ضریب رقیق سازی بالاتری رقیق می شوند، نسبت رقیق سازی روغن به حلال باید ذکر شود. در مورد حلال های رقیق کننده بند ۶-۲ را مطالعه کنید.

۵-۳-۴ می توان به جای رقیق سازی نمونه ها و استفاده از روش افزایش استاندارد، از استاندارد داخلی استفاده نمود. در مورد نمونه های اسیدی، بیشترین ناپایداری مربوط به نمونه هایی با غلظت پایین اسید است. یک راه حل معمول برای جلوگیری از این مشکل، استفاده از نمونه و استاندارد هایی با غلظت یکسان از اسید ( به عنوان مثال ۲٪ اسید نیتریک) می باشد.

۵-۳-۵ تاثیر بهبود دهنده های شاخص گرانروی- بهبود دهنده شاخص گرانروی که ممکن است در برخی از روان کننده های چند درجه ای مورد استفاده قرار گرفته باشد، می توانند منجر به بروز خطا در نتایج شوند. اگرچه این خطاها ممکن است با استفاده از رقیق سازی و با استفاده از استاندارد درونی به حداقل برسد. عناصری از قبیل، Ag, Be, Cd, Co, La, Mn, Pb, Sc, Y با موفقیت بعنوان استاندارد درونی مورد استفاده قرار گرفته اند. جهت به حداقل رساندن تاثیرات نامطلوب بر خصوصیات روان کننده ها، از محلول های رقیق بهبود دهنده شاخص گرانروی استفاده می شود.

۵-۳-۶ در صورت استفاده از استاندارد درونی، باید توجه داشت که نمونه حاوی عناصر استاندارد درونی نباشد. برای این منظور می توان با چندین روش، نمونه را قبل از افزودن استاندارد درونی مورد آزمون اولیه قرار داد. همچنین استاندارد درونی باید فاقد عناصر نمونه و سایر مزاحمت هایی که سبب تداخلات طیفی می شوند، باشد.



## ۴-۵ مزاحمت های شیمیایی

۴-۵-۱ مزاحمت های شیمیایی به دلیل تشکیل ترکیبات مولکولی، اثرات یونیزاسیون و سایر فرایندهای شیمیایی که در طول فرایند اتمی شدن نمونه در پلاسما اتفاق می افتد حاصل می شوند. به طور معمول این اثرات چندان بارز نمی باشند و با تنظیم برخی از پارامترها از قبیل : توان سیم پیچ القایی، موقعیت پلاسما (محوری یا شعاعی)، افزایش استاندارد و انطباق بافت محلول های استانداردها با نمونه، به حداقل خواهند رسید.

۴-۵-۲ در صورت حضور گونه های فرار در نمونه، تبخیر انتخابی این عناصر در طول پروسه مه پاشی انجام می گیرد. این عمل، باعث بروز خطا در نتایج حاصله خواهد شد که میزان آن وابسته به غلظت نسبی سایر گونه های شیمیایی موجود در نمونه می باشد. برخی از این گونه های فرار عبارتند از : ترکیبات گوگردی از قبیل  $H_2S$ ، آلکیل های سرب و برخی از ترکیبات سیلیکونی.

۵-۵ در محلول هایی با غلظت بالا از حل شونده های جامد، احتمال تشکیل نمک در نوک مه پاش می باشد ( به عنوان مثال، محلول هایی که توسط ذوب قلیایی و سپس رقیق سازی با اسید تهیه می شوند). این عمل با تاثیر بر سرعت جریان آئروسول، باعث نوسانات پلاسما خواهد شد. جهت کنترل این مسئله، در مورد محلول های آبی، قبل از پروسه مه پاشی باید آرگون مرطوب گردد که می تواند با رقیق سازی نمونه حاصل شود.

۵-۶ تشکیل کربن - در طول زمان گرم شدن، جهت اطلاع از تشکیل کربن، مشعل را بازرسی نمایید. در صورت تجمع کربن، مشعل را با سرعت تعویض کرده و با شرکت سازنده مشورت نمایید تا مراحل مناسب برای اصلاح این وضعیت طی شود.

۵-۶-۱ کربن تشکیل شده در نوک لوله تزریق نمونه به مشعل را می توان با استفاده از جریان گاز آرگون حاوی ۱٪ اکسیژن حذف نمود. با وجود این، اکسیژن ممکن است سبب جذب برخی از خطوط نشری و سرد شدن پلاسما شود. همچنین، حضور اکسیژن سبب از بین رفتن خلوص اتمسفر مسیر نوری و یا خلاء ایجاد شده برای خطوط زیر ۱۹۰ nm، خواهد شد.

۵-۶-۲ کربن تجمع یافته را می توان با قرار دادن مشعل در کوره با دمای  $500^{\circ}C$  به مدت ۱ تا ۳ ساعت، بسته به میزان کربن، پاکسازی کرد.

۵-۶-۳ به طور کلی احتمال تشکیل کربن را می توان با کاهش سرعت پمپ، تنظیم سرعت جریان گاز آرگون میانی، استفاده از محفظه اسپری سرد، رقیق سازی نمونه، انتخاب قطر داخلی مناسب برای لوله ورودی نمونه به مشعل و یا سایر پارامترهایی که در دستورالعمل دستگاه اشاره شده است، به حداقل رساند. در انتخاب حلال جهت رقیق سازی نمونه های آلی باید دقت کافی در نظر گرفته شود بطوریکه، حلال انتخابی سبب تبخیر گونه

مورد نظر در طی رقیق سازی نگردد. در اغلب موارد افزایش جریان گاز آرگون ممکن است تنها راه جلوگیری از تشکیل کربن باشد و سایر موارد ذکر شده کارایی بالایی ندارند.

۵-۷ کنترل دقیق تر جریان گاز آرگون توسط چند جریان سنج گاز، سبب افزایش کارایی دستگاه می شود.

## ۶ واکنشگرها و مواد

۶-۱ روغن پایه و سایر حلال های مورد استفاده جهت رقیق سازی نمونه ها، باید عاری از گونه های مورد نظر و در دمای اتاق دارای ویسکوزیته ای نزدیک به نمونه های مورد آنالیز باشند.

۶-۱-۱ روغن های پایه روان کننده ممکن است حاوی گوگرد باشند. جهت آماده سازی محلول های استاندارد گوگرد، باید از روغن سفید<sup>۱</sup> استفاده نمود.

۶-۲ حلال های رقیق کننده - مخلوط زایلن، اورتو زایلن و کروزیلن در آزمایشگاه ها مورد استفاده قرار می گیرد. حلال و سایر واکنشگر های مورد استفاده باید عاری از عناصر مورد اندازه گیری باشند. پوشش طیفی می تواند حضور ناخالصی ها را مشخص کند. در دستگاه ICP که یک پروفایل تصویری از طول موج های نشری را نشان می دهد، چک کردن خلوص حلال توسط اسپری کردن حلال و مشاهده خطوط نشری حلال در نواحی پیک های نشری عناصر مورد نظر انجام می گیرد. عدم حضور پیک های نشری در این نواحی، نشان دهنده مناسب بودن حلال از نظر خلوص طیفی می باشد.

۶-۳ اغلب، پایدار کننده های شیمیایی به محلول های استاندارد و شاهد جهت پایدار سازی و یکنواخت سازی عناصر در محلول، اضافه می گردد.

۶-۴ آب، اسیدها، قلیاها و سایر مواد مورد استفاده جهت آماده سازی نمونه ها، باید دارای خلوص کافی باشند.

۶-۵ ظروف شیشه ای و پلاستیکی جهت پاکسازی باید با اسید نیتریک ۱۰٪ تمیز گردند و در ادامه با آب مقطر شستشو داده شوند. ظروفی که قبلا حاوی محلول های غلیظ از عناصر مورد مطالعه بوده اند، باید کاملا از این عناصر عاری گردند. با اندازه گیری طیف نشری محلول شاهدی که یک شبانه روز در این ظروف نگهداری شده است، می توان از تمیزی آنها اطمینان حاصل نمود.

---

<sup>1</sup> White oil

## ۷ کالیبراسیون

۷-۱ بعد از سپری شدن زمان گرم شدن دستگاه که حداقل ۳۰ min طول خواهد کشید، بر اساس دستورالعمل دستگاه شروع به کار نمایید. برخی از سازندگان، زمان های طولانی تری را برای گرم شدن دستگاه، بمنظور به حداقل رسیدن تغییرات در شیب منحنی کالیبراسیون، پیشنهاد می کنند.

۷-۲ نیمرخ طیفی<sup>۱</sup> - ثبت یک نیمرخ طیفی صحیح از اهمیت زیادی برخوردار است. بوسیله این پروفایل می توان احتمال تداخلات طیفی سایر عناصر را بر روی خطوط نثری عناصر مورد نظر، مشخص نمود.

۷-۳ دستگاه را در ابتدا با اسپری کردن محلول های شاهد و استاندارد کالیبره نمایید. حداقل ۳۰ s جهت اسپری شدن نمونه، پس از رسیدن نمونه به مه پاش، و رسیدن دستگاه به حالت تعادل صبر نمایید. پس از خوانش نشر مربوط به هر محلول، به مدت ۱/۵ min تا ۲ min توسط حلال مسیر را شستشو دهید. با کمک یک کامپیوتر شیب، عرض از مبدا و ضریب همبستگی را برای هر منحنی محاسبه نماید.

۷-۴ در اغلب موارد یک کالیبراسیون ۲ نقطه ای مورد استفاده قرار می گیرد. با وجود این، رسم یک منحنی با کمک چند محلول استاندارد، این امکان را فراهم می کند تا از خطی بودن منحنی در محدوده غلظتی عناصر مورد نظر اطمینان حاصل شود.

۷-۵ پیش از آزمون نمونه های مجهول، اعتبار منحنی کالیبراسیون را با استفاده از یک یا چند محلول استاندارد با غلظت مشخص از عناصر مورد نظر، ارزیابی کنید. پیشنهاد می گردد تا حد امکان بافت محلول های شاهد و استاندارد از لحاظ حلال مورد استفاده، روغن پایه و سایر موارد یکسان باشند.

۷-۶ جهت به حداقل رساندن مزاحمت های فیزیکی ایجاد شده در پروسه انتقال محلول ( به دلیل تغییرات در ویسکوزیته و غلظت) می توان از یک پمپ پریستالیتیک استفاده نمود. همچنین می توان از یک استاندارد داخلی بجای استفاده از پمپ و یا همراه آن استفاده نمود.

## ۷-۷ تصحیح زمینه

۷-۷-۱ ترکیب مجدد یون- الکترون و تابش های سرگردان سبب ایجاد طیف پیوسته زمینه می شوند. ورود آئروسول به پلاسما ممکن است باعث تغییر در شدت طیف زمینه شود. همچنین، افزایش پدیده ترکیب مجدد که ناشی از یونهای حل شده در محلول نمونه است، نیز، ممکن است سبب افزایش طیف زمینه گردند.

---

<sup>1</sup> Wavelength Profiling

۷-۷-۲ به طور کلی، تصحیح زمینه با اندازه گیری شدت نشر زمینه در طول موجی نزدیک به طول موج نشری عنصر مورد مطالعه و کم نمودن شدت این نشر از شدت نشر اندازه گیری شده در طول موج عنصر هدف حاصل خواهد شد. در انتخاب این طول موج باید دقت کافی در نظر گرفته شود بطوریکه تداخلی با طول موج های نشری حاصله از نشر سایر عناصر موجود در نمونه نداشته باشند.

۷-۷-۳ در صورتیکه شدت نشر طیف زمینه با طول موج تغییر کند، نیاز به اندازه گیری شدت نشر زمینه در ۲ طول موج در طرفین طول موج عنصر مورد مطالعه و تخمین شدت نشر در طول موج مورد نظر با کمک برون یابی، می باشد.

## ۷-۸ استاندارد درونی

۷-۸-۱ در چند روش آزمون که بوسیله ICP انجام می گیرد، نیاز به استفاده اجباری از استاندارد درونی می باشند. این عمل شامل افزودن عنصری به عنوان استاندارد درونی با غلظتی مشخص به محلول های استاندارد و نمونه می باشد. به طور معمول استاندارد درونی با حلال رقیق کننده مخلوط می شود که در هنگام تهیه تعداد زیادی از محلول ها کارآمد است. با این وجود، باید تاثیر رقیق شدن حلال توسط نمونه را در نظر گرفت. به عنوان مثال، رقیق سازی ۱۰ برابری یک محلول توسط حلالی حاوی استاندارد درونی، سبب ایجاد غلظت متفاوتی از استاندارد درونی در مقایسه با محلولی است که رقیق سازی ۱۰۰ برابری توسط همین حلال صورت گرفته است. همچنین استاندارد درونی می تواند به صورت جداگانه به محلول ها اضافه گردد، که سبب خواهد شد غلظت آن در تمامی محلول ها یکسان و مشخص باشد.

۷-۸-۲ تصحیح اثرات استاندارد درونی به یکی از ۲ روش زیر انجام خواهد گرفت. باید توجه شود که این تصحیحات بر روی محلول شاهد نیز اعمال گردد. حضور ناخالصی های موجود در محلول استاندارد درونی ممکن است سبب تاثیر منفی بر روی صحت نتایج بشود، لذا باید تصحیحات لازم در این مورد نیز انجام پذیرد.

۷-۸-۲-۱ منحنی کالیبراسیون بر اساس نسبت نشر آنالیت به نشر استاندارد درونی رسم می شود و غلظت عناصر مورد نظر مستقیماً از روی این منحنی بدست می آید.

۷-۸-۲-۲ برای هر یک از عناصر مورد نظر و استاندارد درونی، منحنی های کالیبراسیون بر اساس شدت نشر های اندازه گیری شده رسم خواهند شد و غلظت تصحیح نشده عناصر مورد نظر از روی منحنی های مربوطه بدست خواهند آمد. این غلظت ها در فاکتور تصحیحی که برابر با نسبت غلظت واقعی استاندارد درونی به غلظت بدست آمده توسط آنالیز است، ضرب می شوند و مقادیر تصحیح شده بدست خواهند آمد.

۷-۸-۲-۳ با وجود اینکه بطور معمول منحنی کالیبراسیون خطی می باشد، در برخی از موارد، منحنی درجه ۲ منجر به دستیابی به نتایج صحیح تری خواهد شد. اگرچه در این موارد، برای رسم منحنی کالیبراسیون، حداقل به ۵ محلول استاندارد نیاز است.

۷-۸-۳ ترکیبات آلی- فلزی موجود در محلول استاندارد درونی باید در حلال رقیق کننده حل شوند. پایداری این محلول باید چک گردد و در صورت عدم پایداری، باید از محلول های تازه استفاده نمود. غلظت استاندارد درونی حداقل باید در حدود ۱۰۰ برابر حد تشخیص باشد که، غلظتی در حدود (10-20) mg/kg مناسب می باشد. استاندارد درونی باید پایداری خود را در حضور محلول نمونه نیز حفظ کند و در اثر حضور ناخالصی های احتمالی موجود در نمونه رسوبی تشکیل ندهد.

۷-۸-۴ در حالت ایده ال، عناصر استاندارد درونی نباید در محلول نمونه مورد آنالیز حضور داشته باشند، خصوصیات طیفی خطوط انتخاب شده باید مشابه با خطوط آنالیت و این خطوط باید در ناحیه مشابه طیفی با آنالیت باشد. عناصر استاندارد درونی نباید با سایر عناصر موجود در نمونه برهمکنشی داشته باشند و نشر این خطوط باید همزمان با نشر آنالیت اندازه گیری شوند و شدت نشر آنها تا حد ممکن شبیه نشر آنالیت باشد.

۷-۸-۴-۱ در عمل، ممکن است انتخاب عنصری به عنوان استاندارد درونی که شامل تمامی شرایط ذکر شده باشد عملی نباشد. بطور معمول، یکی از خطوط استاندارد درونی به عنوان خط مرجع برای تمامی خطوط آنالیت در نظر گرفته می شود.

## ۸ استاندارد های کالیبراسیون

۸-۱ استاندارد های کالیبراسیون چند عنصری- محلول های استاندارد چند عنصری که حاوی غلظت مشخصی از هر یک از عناصر است را می توان از یک محلول تجاری استاندارد، تهیه نمود. قبل از تهیه محلول های استاندارد کالیبراسیون، هر یک از محلول های استاندارد اولیه را جهت تعیین هر گونه ناخالصی باید مورد آزمون قرار داد. در هنگام تهیه محلول های استاندارد چند عنصری، سازگاری هر یک از عناصر را با حلال مورد استفاده و همچنین با سایر عناصر باید مورد بررسی قرار داد. پیشنهاد می شود در برخی از موارد جهت افزایش پایداری محلول، از پایدار کننده ها استفاده گردد. تعداد محلول های استاندارد کالیبراسیون وابسته به ماهیت شیمیایی نمونه و محدودیت های دستگاهی می باشد. در مواردی که خطوط نشری با حساسیت پایین تر انتخاب می شوند، ممکن است جهت افزایش محدوده خطی از محلول های استاندارد بیشتری استفاده گردد.

۸-۱-۱ در تهیه محلول های استاندارد چند عنصری باید از همگن بودن محلول ها اطمینان داشت. برای این منظور استفاده از همزن مکانیکی و یا حمام التراسونیک پیشنهاد می گردد. محلول های استاندارد چند عنصری تجاری نیز مناسب می باشد.

۸-۱-۲ غلظت عناصر در محلول های استاندارد باید به گونه ای باشد که شدت نشر اندازه گیری شده به طور قابل ملاحظه ای بالاتر از شدت طیف زمینه باشد و همچنین باعث رسم منحنی کالیبراسیون خطی با محدوده قابل قبول شود.

۸-۱-۳ برخی از محلول های تجاری آلی- فلزی توسط مشتقات سولفوناتی فلزات تهیه می گردند و بنابراین حاوی مقادیر بالایی از گوگرد هستند. لذا در هنگام اندازه گیری غلظت گوگرد در نمونه مورد مطالعه، غلظت دقیق گوگرد در این محلول ها باید محاسبه گردد. با این وجود در صورت اندازه گیری گوگرد در محلول هایی با غلظت پایین، بهتر است از سایر استاندارد های اولیه که فاقد این ترکیبات باشد استفاده شود.

۸-۱-۴ مواد افزودنی نفتی نیز ممکن است، جهت تهیه محلول های استاندارد آلی- فلزی مورد استفاده قرار بگیرند. البته باید غلظت فلزات در این افزودنیها کاملا مشخص باشد و سبب ایجاد خطا در نتایج نگردد.

۸-۱-۵ قبل از استفاده از محلول های استاندارد تجاری، صحت غلظت این محلول ها را توسط سنجش آنها با سایر استاندارد های خریداری شده و یا با سایر روش ها، مورد بررسی قرار دهید.

۸-۱-۶ غلظت محلول های استاندارد ممکن است با گذشت زمان تغییر کند، بنابراین در این موارد از محلول های استاندارد جدید استفاده نمایید

۸-۲ نمونه های کنترل مزاحمت- این نمونه ها بوسیله محلول های استاندارد تک عنصری و با غلظت های مشابه با نمونه ها تهیه می گردد.

۸-۳ استاندارد های کنترلی- محلول های استاندارد مورد نیاز جهت بررسی صحت منحنی کالیبراسون را مشابه با روش های ذکر شده در تهیه محلول های استاندارد کالیبراسیون تهیه نمایید. پیشنهاد می گردد که این محلول ها توسط سایر منابع تایید شده استاندارد های آلی-فلزی تهیه شوند.

۸-۴ محلول شاهد باید شامل تمامی واکنشگر ها و حلال هایی باشد که در تهیه محلول نمونه مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین غلظت این مواد باید تا حد ممکن مشابه با محلول های نمونه باشد.

## ۹ آیین کار

### ۹-۱ نمونه برداری

۹-۱-۱ هدف از نمونه برداری انتخاب بخشی از نمونه است که بطور صحیح نماینده کل نمونه باشد. برای این منظور به استاندارد بند ۲-۳ مراجعه نمایید. نحوه نمونه برداری می تواند روی صحت نتایج بدست آمده تاثیر گذار باشد.

۹-۱-۲ در هنگام نمونه برداری از روغن های کار کرده، نفت خام و یا باقیمانده سوخت های نفتی، باید از یکنواخت بودن نمونه ها اطمینان داشت. برای این منظور می توان از یک همزن مغناطیسی و یا حمام التراسونیک استفاده نمود. همچنین افزایش دما تا حدود  $60^{\circ}\text{C}$  و یا بالاتر ممکن است جهت افزایش حلالیت مورد استفاده قرار بگیرد. در این موارد فرض بر این است که، افزایش دما سبب خروج قابل ملاحظه ترکیبات هیدروکربنی سبک و سایر ترکیبات فرار از نمونه نخواهد شد.

۹-۱-۳ در مورد نمونه هایی که نیاز به تخریب شیمیایی قبل از آزمون دارند ( به عنوان مثال: ذوب و خاکستر سازی نفت کوره به روش استاندارد بند ۲-۱، ذوب و خاکستر سازی زغال سنگ به روش استاندارد بند ۲-۱۱ و یا خاکستر سازی نفت خام به روش استاندارد بند ۲-۱۲) باید به موارد زیر توجه شود:

۹-۱-۳-۱ جهت بدست آوردن نمونه نماینده مناسب، نمونه های نفت کوره و نفت خام را بطور کامل یکنواخت کنید. در غیر اینصورت خطای بارزی در نتایج خواهید داشت.

۹-۱-۳-۲ در صورتیکه نمونه حاوی مقادیر قابل ملاحظه ای رطوبت باشد، از تولید کف در طول پروسه گرمایی جلوگیری کنید. دما باید بتدریج افزایش یابد و یا مقادیر کمی از ۲-پروپانول و یا تولوئن-۲-پروپانول باید به نمونه اضافه گردد.

۹-۱-۳-۳ برای جلوگیری از آلوده شدن کوره، سرپوش مناسبی بر روی ظروف نمونه قرار دهید و در صورت تخریب و فرسایش المنت ها و یا دیواره کوره، آنها را تعویض نمایید.

۹-۲ از دستورالعمل دستگاه جهت انجام آزمون استفاده نمایید. طول موج های مختلفی را برای هر یک از عناصر در شرایط متفاوت انتخاب نمایید (جدول ۱). حساسیت، حد تشخیص، محدوده خطی دینامیکی، تاثیرات مداخله گر ها و تصحیح طیف زمینه باید در مورد هر نمونه و دستگاه بصورت جداگانه مورد بررسی قرار بگیرند.

۹-۳ شدت نشر نمونه ها را در شرایطی یکسان با استاندارد ها اندازه گیری نمایید. بطور معمول زمان ثبت نشر s ۱۰ می باشد. برای جلوگیری از آلودگی لوله های انتقال نمونه، مسیر را توسط حلال کافی شستشو دهید. کاهش ثابتی در نشر نمونه ها، ممکن است در اثر آلوده شدن مسیر، دیده شود. نحوه شویش و زمان شویش وابسته به بافت نمونه ها، سیستم تزریق نمونه و سایر پارامتر های دستگاه متفاوت باشد. توسط حلال انتخاب شده باید به مدت s ۶۰ مسیر شستشو داده شود و در صورتیکه غلظت نمونه بالاتر از غلظت محلول های استاندارد باشد، باید بعد از تزریق آن زمان شستشو را افزایش داد.

۹-۴ بعد از اینکه ۵ نمونه را مورد آزمون قرار دادید، جهت اطلاع از شرایط دستگاه، یک محلول استاندارد با غلظت مشخص را سنجش نمایید. غلظت حاصله باید در محدوده  $\pm 5\%$  غلظت مورد انتظار باشد. در صورتیکه نتیجه خارج از این محدوده باشد، شرایط را بررسی و در صورت نیاز دستگاه را دوباره کالیبره نمایید.

جدول ۱- تعدادی از طول موج های مورد استفاده در ICP-AES

عنصر	طول موج <sup>a</sup> ، nm
آلومینیم	۳۰۸/۲۱۵، ۲۳۷/۰۱، ۲۳۷/۳۱۳، ۲۰۹/۲۷۱، ۳۰۹/۱۵۳، ۳۹۶/۷۹۹، ۲۵۶/۷۹۹، ۳۹۴/۴۰۱
باریم	۲۳۳/۵۳، ۴۵۵/۴۰۳، ۴۹۳/۴۱۰
برم <sup>b</sup>	۱۸۲/۵۹، ۲۴۹/۶۸، ۲۴۹/۷۷۳
کلسیم	۳۱۵/۸۸۷، ۳۱۷/۹۳۳، ۳۹۳/۳۶۷، ۳۶۴/۴۴، ۳۹۶/۸۴۷، ۴۲۲/۶۷
کروم	۲۰۵/۵۵۲، ۲۶۷/۷۱۶، ۲۹۸/۹۲، ۲۸۳/۵۶۳
کبالت	۲۲۸/۶۱۶
مس	۳۲۴/۷۵۴، ۲۱۹/۲۲۶
آهن	۲۷۱/۴۴، ۲۵۹/۹۴۰، ۲۳۸/۲۰۴، ۲۵۹/۸۳۷
سرب	۲۲۰/۳۵۳، ۲۲۴/۶۸۸، ۲۸۳/۳۰۶، ۶۷۰/۷۸۴
لیتیم	۶۷۰/۷۸۴
منیزیم	۲۹۳/۶۵، ۲۷۹/۵۵۳، ۲۷۹/۰۷۹، ۲۸۰/۲۷۰، ۲۸۵/۲۱
منگنز	۲۵۷/۶۱۰، ۲۹۳/۳۱، ۲۹۳/۹۳، ۲۹۴/۹۲۰
مولیبدن	۲۰۲/۰۳۰، ۲۸۱/۶۱۶، ۲۰۴/۵۹۸، ۲۰۳/۶۴۴
نیکل	۲۳۱/۶۰۴، ۳۴۱/۴۷۶، ۲۷۷/۰۲، ۲۲۱/۶۴۸، ۲۱۶/۵۶، ۳۵۲/۴۵۴
فسفر <sup>b</sup>	۱۷۷/۵۱، ۱۷۸/۲۸۹، ۲۱۳/۶۲، ۲۱۴/۹۱۴، ۲۵۳/۴۰
پتاسیم	۷۶۶/۴۹۱، ۷۶۹/۸۹۶
اسکاندیم	۲۵۵/۲۳۷
سیلیکون	۲۸۸/۱۵۹، ۲۵۱/۶۱۱، ۲۱۲/۴۱۲، ۲۸۲/۸۵۱، ۲۵۲/۴۱۱
نقره	۳۲۸/۰۶۸
سدیم	۳۳۰/۲۹، ۵۸۸/۹۹۵، ۵۸۹/۳، ۵۸۹/۵۹۲
گوگرد <sup>b</sup>	۱۸۰/۷۳۱، ۱۸۲/۰۴، ۱۸۲/۶۲
قلع	۱۸۹/۹۸۹، ۲۴۲/۹۵
تیتانیم	۳۳۷/۲۸۰، ۳۳۴/۹۴۱، ۳۵۰/۵۰
وانادیم	۲۹۲/۴۰۳، ۳۰۹/۳۱، ۳۱۰/۲۳۰، ۳۱۱/۰۷، ۲۹۲/۶۴۶
ایتیریم	۳۷۱/۰۳۰
روی	۲۰۲/۴۸، ۲۰۶/۲۰۹، ۲۰۲/۵۵۱، ۲۱۳/۸۵۶، ۳۳۴/۵۸، ۴۸۱/۰۵

<sup>a</sup> طول موج های اشاره شده در این جدول، تنها تعدادی از طول موج های مورد استفاده برای هر عنصر است. در صورت نیاز می توان از سایر طول موج های اشاره شده در دستورالعمل دستگاه نیز استفاده نمود.

<sup>b</sup> طول موج هایی از برم، فسفر و گوگرد که در محدوده زیر ۱۹۰ nm قرار دارند، نیاز به پالایش کامل مسیر نوری توسط آرگون دارند.



۵-۹ زمانیکه غلظت یکی از نمونه ها فراتر از محدوده خطی کالیبراسیون باشد، در صورت امتزاج پذیری این نمونه در روغن پایه، نمونه ای با غلظت پایین تر تهیه نمایید. در صورت عدم امتزاج پذیری نمونه در روغن پایه، می توان از حلال هایی نظیر کروزین و زایلن جهت رقیق سازی، استفاده نمود. از سویی دیگر، در مواردی که نمونه شامل ترکیبات سیلوکسان و پلیمری باشد، رقیق سازی نمونه توسط حلال انتخابی (بند ۷-۸-۱) سبب دستیابی به نتایج صحیح تر خواهد شد.

۶-۹ در صورتیکه غلظت بدست آمده بدلیل حضور ناخالصی ها و یا غلظت بسیار پایین عناصر مورد مطالعه، مورد اطمینان نباشد، ممکن است یکنواخت نمودن بافت نمونه ها انجام پذیرد. با وجود این، این عمل ممکن است سبب حذف تداخلات طیفی نگردد و لذا تغییر خطوط طیفی عناصر مورد مطالعه پیشنهاد می گردد.

۷-۹ غلظت عناصر مورد نظر را پس از تصحیح نتایج بدست آمده جهت حذف اثرات تداخلات طیفی، محاسبه نمایید.

## ۱۰ کنترل کیفیت / تضمین کیفیت

۱-۱۰ شرایط دستگاهی و همچنین آزمون را توسط سنجش نمونه کنترل کیفیت (QC<sup>۱</sup>) مورد ارزیابی قرار دهید. برای اطلاعات بیشتر به استاندارد های بند ۲-۵ و ۲-۶ مراجعه نمایید.

۲-۱۰ در صورت امکان، نمونه QC نباید مشابه با محلول های استاندارد کالیبراسیون دستگاه باشد.

۳-۱۰ نتایج بدست آمده باید توسط روشهای آماری جهت بررسی مراحل آزمون مورد ارزیابی قرار بگیرند.

۴-۱۰ در صورتیکه نتایج تست QC خارج از محدوده آماری مورد نظر باشد، شرایط را مورد بررسی قرار دهید و تصحیحات لازم را انجام دهید. در صورت نیاز، نمونه های سنجش شده را نیز مجدداً مورد آزمون قرار دهید.

۵-۱۰ بطور معمول نمونه QC باید به صورت روزانه مورد سنجش قرار بگیرد و در صورتیکه تعداد نمونه های مورد آزمون زیاد باشد، تست QC را چندین بار تکرار کنید. دقت تست QC باید توسط روش های استاندارد مورد ارزیابی قرار بگیرد. برای این منظور می توان به استاندارد بند ۲-۶ مراجعه نمود.

۶-۱۰ در صورت نیاز جهت تایید شرایط بهینه عملکرد دستگاه می توان از نمونه های مرجع ( به عنوان مثال، نمونه های تهیه شده از NIST<sup>۲</sup> و یا سایر تهیه کنندگان معتبر) استفاده نمود.

---

<sup>۱</sup> Quality control

<sup>۲</sup> National institute of standards and technology

## ۱۱ گزارش

۱-۱۱ غلظت عناصر در مواد افزودنی و بسته های افزودنی را بصورت درصد جرمی، در روان کننده ها و روغن های پایه بصورت mg/kg و تا ۳ رقم با معنی و در نفت گاز و سوخت های میان تقطیری بصورت mg/kg و تا ۲ رقم با معنی گزارش دهید. بر اساس مشخصات فراورده های، تعداد ارقام با معنی جهت گزارش نتایج ممکن است تغییر کند.

۱۱-۲ در صورتیکه غلظت تعیین شده زیر حد تشخیص دستگاه برای یک عنصر باشد، نتیجه را باید به همراه حدتشخیص دستگاه برای آن عنصر گزارش داد.