INSO
18033
1st.Edition
2014

جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران
Iranian National Standardization Organization

استاندارد ملی ایران
۱۸۰۳۳
چاپ اول
۱۳۹۲

فراورده‌های نفتی- آماده‌سازی نمونه فراورده‌های نفتی و روان‌کننده برای آنالیز عنصری

Petroleum products - Sample preparation of petroleum and lubricant products for elemental analysis

ICS: 75.100

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک مادهٔ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسهٔ 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 وکوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانهٔ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، 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 می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتهٔ 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 درکمیتهٔ ملی طرح و بررسی و درصورت 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 شمارهٔ ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)[1] ،کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)[2] و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)[3] است و به عنوان تنها رابط[4] کمیسیون کدکس غذایی (CAC)[5] 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 بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود .

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 درجه‌بندی آن را اجباری نماید . همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینهٔ مشاوره ، آموزش ، بازرسی ، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی ، 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 ، گواهینامهٔ 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

« فراورده‌های نفتی- آماده‌سازی نمونه فراورده‌های نفتی و روان‌کننده برای آنالیز عنصری »

رئیس :	**سمت و/ یا نمایندگی**
امینیان، وحید (کارشناسی ارشد شیمی)	پژوهشگاه استاندارد
دبیر :	
اخیاری، شهاب (کارشناسی ارشد شیمی)	اداره کل استاندارد آذربایجان‌شرقی
اعضاء : (اسامی به ترتیب حروف الفبا)	
اصلانی، سعید (کارشناس شیمی)	پارک علم و فناوری استان آذربایجان شرقی
الفت، علیرضا (کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)	اداره کل استاندارد آذربایجان‌شرقی
امیرشقاقی، احمد (دکترای مهندسی شیمی)	دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
تقی‌نژاد، ژاله (کارشناسی شیمی)	شرکت پایه گستر سهند
خادمی، داوود (کارشناس ارشد پلیمر)	شرکت آریانام
زارعی، چنگیز (کارشناسی شیمی)	پتروشیمی تبریز

قاسمیان خجسته، محسن
(کارشناس ارشد شیمی)
شرکت تدبیر نوین‌سازان

مجرد، احمد
(کارشناس مهندسی شیمی- پلیمر)
شرکت کن‌تایر

نامی، راضیه
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)
کارشناس استاندارد

نوشاد، آرش
(کارشناسی ارشد شیمی)
پالایشگاه تبریز

ولی‌زاده، حسن
(دکترای شیمی)
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

فهرست مندرجات

عنوان		صفحه
آشنایی با سازمان ملی استاندارد		ب
کمیسیون فنی تدوین استاندارد		ج
پیش گفتار		و
مقدمه		ز
۱	هدف و دامنه کاربرد	۱
۲	مراجع الزامی	۱
۳	آماده‌سازی نمونه خالص	۵
۴	کنترل آلودگی	۷
۵	روش‌هایی که نیاز به آماده‌سازی ندارند	۷
۶	روش‌هایی که نیاز به حلال رقیق‌شده دارند	۸
۷	روش خاکستر و خاکستر سولفاته	۹
۸	روش‌های مورد نیاز به تجزیه با اسیدها یا سایر واکنشگرها	۱۰
۹	روش‌هایی که نیاز به بمب یا لامپ تجزیه دارند	۱۱
۱۰	روش‌های آزمون با استفاده از توالی احتراق - جاذب	۱۲
۱۱	روش‌های آزمون متفرقه	۱۳
۱۲	موارد خاص	۱۴

پیش گفتار

استاندارد " فراورده‌های نفتی- آماده‌سازی نمونه فراورده‌های نفتی و روان‌کننده برای آنالیز عنصری" که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده است و در بیست و پنجمین اجلاس کمیته ملی استاندارد نفت و فراورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۲/۱۲/۲۱ 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 D 7455: 2008, Standard Practice for Sample Preparation of Petroleum and Lubricant Products for Elemental Analysis

مقدمه

نفت خام، نفت، فراورده‌های نفتی، افزودنی‌ها و روان‌کننده‌ها به‌طور روزمره با استفاده از فنون آنالیزی برای تعیین مقدار عناصر موجود نظیر کلر، نیتروژن، فسفر، گوگرد و فلزات مختلف مورد آنالیز قرار می‌گیرند. بعضی از این روش‌های آزمون نیازی به آماده‌سازی نمونه ندارند، در بعضی روش‌ها فقط رقیق کردن جزئی نمونه لازم است، در حالی‌که در بعضی روش‌ها قبل از این‌که محصول تحت آنالیز عنصری قرار بگیرد، نمونه باید به‌طور ماهرانه تجزیه شود.

به‌طور منصفانه اغلب می‌توان نشان داد که نتایج دوره‌ای حاصل از کار دو آزمایشگر در یک آزمایشگاه با ملاحظه نتایج سایر آزمایشگاه‌ها انحراف دارد. احتمالا نقیصه، پیرو دستورالعمل‌ها و شیوه‌های آزمایشگاهی خوب در روش‌های آزمون، که ممکن است عامل سببی چنین خطاهایی باشد، است. نتیجه آن، تخمین تکرارپذیری غیرضروری بزرگ، یا داده‌های حذف شده از مطالعه است.

عمل یکنواخت برای آماده‌سازی نمونه در استاندارد کردن روش‌ها و به‌دست‌آوردن نتایج سازگار در میان آزمایشگاه‌ها، سودمند است.

در این استاندارد راه‌های متناوبی برای آماده‌سازی نمونه فراورده نفتی یا روان‌کننده برای اندازه‌گیری آنالیز عنصری بیان شده است. وسایل آماده‌سازی نمونه‌ها که ممکن است از مراحل ویژه تا روش‌های دقیق گسترده باشد به ماتریس نمونه و تکنیک اندازه‌گیری مورد استفاده بستگی دارد.

فراورده‌های نفتی- آماده‌سازی نمونه فراورده‌های نفتی و روان‌کننده برای آنالیز عنصری

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش‌هایی برای آماده‌سازی نمونه‌های فراورده نفتی و روان‌کننده، قبل از اندازه‌گیری مقدار عنصری آن‌ها با استفاده از فنون مختلف آنالیزی است.

۱-۲ این استاندارد فقط برای انواع نمونه‌هایی که معمولا در مواجهه با آن‌ها هستیم کاربرد. هر نمونه خارج از روال عادی ممکن است به روش‌های آزمون ویژه‌ای نیاز داشته باشد. در چنین مواردی، به روش‌های آزمون خاص که دستورالعمل چنین روش‌هایی را دارد، مراجعه کنید.

۱-۳ این استاندارد به عنوان روش آزمون واقعی که باید مورد استفاده قرار گیرد، نیست. پیش‌بینی‌های احتیاطی روش آزمون و آماده‌سازی بیش‌تر نمونه ممکن است مورد نیاز باشد.

۱-۴ بهتر است کاربر این استاندارد، دامنه این روش‌های آزمون را به مواد یا غلظت‌هایی که خارج از دامنه این استاندارد هستند، بدون درک کامل مفاهیم چنین انحرافاتی، گسترش ندهد.

۱-۵ این استاندارد همچنین، برای آماده‌سازی نمونه سوخت‌های زیستی[1] غیر نفتی برای آنالیز عنصری نیز، کاربرد دارد.

احتیاط – در این استاندارد الزامات مربوط به تمام موارد ایمنی رعایت نشده است. ایجاد شرایط مناسب و انجام صحیح آن بر عهده کاربر این استاندارد می‌باشد.

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 .

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 :

۲-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۶۲۶۲، فرآورده‌های نفتی - تقطیر در فشار اتمسفر - روش آزمون

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۲۹۴۰، نفت و فراورده‌های نفتی-تعیین مقدار خاکستر-روش آزمون

۲-۳ استاندارد ملی ایران شماره ۳۳۱۲، روش اندازه‌گیری کلر در فرآورده‌های نفتی کارکرده و کارنکرده (روش بمب)

---

1 - Bio fuels

۲-۴ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴، روغنهای روان کننده -اندازه گیری خاکستری سولفاته روغنهای روان کننده و مواد افزودنی-روش آزمون

۲-۵ استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۸۶، روان کننده ها-اندازه گیری مقدار فسفر در روغن های روان کننده و افزودنی های آن-روش آزمون

۲-۶ استاندارد ملی ایران شماره ۸۷۲۱، فراورده های نفتی-گازهای نفتی مایع-تعیین گوگرد به روش مشعل اکسی هیدروژن لامپ-روش آزمون

۲-۷ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۷، اندازه‌گیری نیتروژن تام و روغن‌های روان‌کننده و نفت کوره

۲-۸ استاندارد ملی ایران شماره ۳۱۳۰، روش‌های اندازه‌گیری نیتروژن کل در روغنهای روان‌کننده

۲-۹ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۹۲، اندازه‌گیری سرب در بنزین با طیف (بیناب) نمای جذب اتمی

۲-۱۰ استاندارد ملی ایران شماره ۲۶۹۸، گریس های روان کننده‌ها- تعیین مقدار لیتیم و سدیم به‌وسیله دستگاه نورسنج شعله‌ای- روش آزمون

۲-۱۱ استاندارد ملی ایران شماره ۳۲۸۱، روغن‌های روان‌کننده- اندازه‌گیری باریم، کلسیم، منیزیم و روی در روغن های روان کننده کارنکرده به روش طیف سنجی جذب اتمی

۲-۱۳ استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۰۲۷، نفت خام- اندازه‌گیری کلریدهای آلی

۲-۱۴ استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۷۷، روغن های روان کننده- اندازه‌گیری عناصر مواد افزودنی در روغن های روان کننده به وسیله دستگاه طیف سنجی نشر اتمی- پلاسمای جفت شده القایی

۲-۱۵ استاندارد ملی ایران شماره ۱۶۴۷۲، مواد نفتی سوختی- تعیین آلومینیوم و سیلیسیم به وسیله طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی و طیف سنجی جذب اتمی- روش آزمون

۲-۱۶ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۴۵۲، نفت خام و سوخت های باقی مانده- تعیین نیکل-وانادیوم و آهن به روش طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی- روش آزمون

۲-۱۷ استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۷۸۵، نفت خام و باقیمانده سوخت‌ها- اندازه گیری نیکل، وانادیم، آهن و سدیم به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

۲-۱۸ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۴۵۱، فراورده‌های نفتی- تعیین عناصر ناچیز در سوخت های میان تقطیری به روش طیف سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی- (ICP-AES) روش آزمون

۲-۱۹ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۴۵۴، گریس‌های روان‌کننده- تعیین مقدار فلزات با روش طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی- روش آزمون

2-20 ASTM D 129, Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General Bomb Method)
2-21 ASTM D 1018, Test Method for Hydrogen In Petroleum Fractions
2-22 ASTM D 1266, Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)
2-23 ASTM D 1318, Test Method for Sodium in Residual Fuel Oil (Flame Photometric Method)
2-24 ASTM D 1548, Test Method for Vanadium in Navy Special Fuel Oil
2-25 ASTM D 1552, Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
2-26 ASTM D 2622, Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray luorescence Spectrometry

2-27 ASTM D 3120, Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
2-28 ASTM D 3230, Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)
2-29 ASTM D 3231, Test Method for Phosphorus in Gasoline
2-30 ASTM D 3246, Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry
2-31 ASTM D 3341, Test Method for Lead in Gasoline—Iodine Monochloride Method
2-32 ASTM D 3348, Test Method for Rapid Field Test for Trace Lead in Unleaded Gasoline (Colorimetric Method)
2-33 ASTM D 3605, Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy
2-34 ASTM D 3701, Test Method for Hydrogen Content of Aviation Turbine Fuels by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry
2- 35 ASTM D 3831, Test Method for Manganese in Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy
2-36 ASTM D 4045, Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry
2-37 ASTM D 4047, Test Method for Phosphorus in Lubricating Oils and Additives by Quinoline Phosphomolybdate Method
2-38 ASTM D 4057, Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products
2-39 ASTM D 4177, Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products
2-40 ASTM D 4294, Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
2-41 ASTM D 4629, Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection
2-42 ASTM D 4808, Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
2-43 ASTM D 4927, Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components—Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
2-44 ASTM D 5056, Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Atomic Absorption
2-45 ASTM D 5059, Test Methods for Lead in Gasoline by X-Ray Spectroscopy
2-46 ASTM D 5185, 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)
2-47 ASTM D 5291, Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants
2-48 ASTM D 5384, Test Methods for Chlorine in Used Petroleum Products (Field Test Kit Method)
2-49 ASTM D 5453, Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence
2-50 ASTM D 5600, Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)
2-51 ASTM D 5622, Test Methods for Determination of Total Oxygen in Gasoline and Methanol Fuels by Reductive Pyrolysis
2-52 ASTM D 5762, Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence

2-53 ASTM D 6334, Test Method for Sulfur in Gasoline by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence
2-54 ASTM D 6443, Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure)
2-55 ASTM D 6445, Test Method for Sulfur in Gasoline by Energy- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
2-56 ASTM D 6470, Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)
2-57 ASTM D 6481, Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy
2-58 ASTM D 6595, Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry
2-59 ASTM D 6667, Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence
2-60 ASTM D6728, Test Method for Determination of Contaminants in Gas Turbine and Diesel Engine Fuel by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry
2-61 ASTM D 6732, Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
2-62 ASTM D 6920, Test Method for Total Sulfur in Naphthas, Distillates, Motor Fuels by Oxidative Combustion and Electrochemical Detection
2-63 ASTM D 7039, Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
2-64 ASTM D 7040, 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
2-65 ASTM D 7041, Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels, and Oils by Online Gas Chromatography with Flame Photometric Detection
2-66 ASTM D 7171, Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
2-67 ASTM D 7212, Test Method for Low Sulfur in Automotive Fuels by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Using a Low-Background Proportional Counter
2-68 ASTM D 7220, Test Method for Sulfur in Automotive Fuels by Polarization X-ray Fluorescence Spectrometry
2-69 ASTM D 7318, Test Method for Total Inorganic Sulfate in Ethanol by Potentiometric Titration
2-70 ASTM D 7319, Test Method for Determination of Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography
2-71 ASTM D 7328, Test Method for Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection
2-72 WK16905, Practice for Sampling, Storage, and Handling of Hydrocarbon Samples for Mercury Analysis

۳ آماده‌سازی نمونه ناخالص

۳-۱ جمع‌آوری نمونه معرف و مورد نظر اغلب، مرحله مهمی در روش آنالیز است. به ویژه در آنالیز عناصر کم مقدار، باید مراقبت شدید صورت گیرد تا از آلودگی نمونه‌ها در طول نمونه‌برداری و در تمام مراحل بعدی آنالیز، جلوگیری شود. شیوه‌های آزمایشگاهی خوب در این زمینه شامل موارد زیر می‌شود:

۳-۱-۱ نمونه دریافتی برای آنالیز توسط آزمایشگاه، باید در طول مدتی که در انتظار آنالیز است در یک محل مناسب تعبیه شده انبار گردد. تا حد امکان در این محل نباید موادی که سطح بالایی از عناصر خاص را دارند، وجود داشته باشد، چون ممکن است باعث آلودگی سایر نمونه‌هایی که نیاز به آنالیز عناصر کم‌مقدار دارند، بشوند.

۳-۱-۲ تمام تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده برای آنالیز عنصر کم‌مقدار باید عاری از هرگونه منبع آلودگی باشد. ممکن است به تجهیزاتی که مختص آنالیز عنصر کم‌مقدار است، نیاز باشد.

۳-۱-۳ از سطوحی برای کار استفاده کنید که در صورت وقوع نشت، به‌راحتی بتوان آلودگی را رفع کرد. محیط باید عاری از گازهای مزاحم و ذرات گرد و غبار باشد.

۳-۱-۴ برای آماده‌سازی نمونه عناصر کم‌مقدار برای آنالیز، از دستکش تمیز، تازه، محافظ و نفوذناپذیری استفاده کنید که مناسب برای جابجایی مواد باشد. دستکش‌ها را کنترل کنید تا حاوی عناصر مزاحم یا عناصر مورد توجه که ممکن است باعث آلودگی شوند، نباشد.

۳-۲ بهتر است تمام نمونه‌های آزمایشگاهی مطابق با استانداردهای بندهای ۲-۳۸ و ۲-۳۹ جمع‌آوری شوند. بهتر است کارکنان جمع‌آوری نمونه‌ها، برای نمونه‌برداری به‌طور صحیح آموزش ببینند، چون نمونه‌برداری نامعتبر منجر به نتایج نامعتبر می‌شود. مسئولیت آزمایشگاه با دریافت نمونه در آزمایشگاه شروع می‌شود.

۳-۲-۱ برای کارکنان آزمایشگاه مفید خواهد بود که جهت تامین نمونه معرف عاری از آلودگی با پرسنل خط تولید همکاری کنند. اغلب از ظروف نامناسب یا غیرسالم برای جمع‌آوری نمونه در خط تولید استفاده می‌شود.

اگر کارکنان آزمایشگاه ظروف نمونه‌برداری تمیزشده در اختیار کارکنان خط تولید قرار دهند برای جمع‌آوری بهتر نمونه کمک خواهد کرد.

۳-۲-۱-۱ ظرف، سرپوش، درزبند و چسب آستری نباید نمونه را آلوده کند، و نمونه نباید درستی محتویات ظرف را زیر سوال ببرد.

۳-۲-۱-۲ راهنمای بسته‌بندی بخش مشاوره حمل و نقل یا سایر منابع مناسب، مانند قرار دادن نمونه جزو بسته‌های با علامت خطرناک، یا نوارچسب زدن بر ظروف در محل، بعد از اطمینان از سازگاری ظرف/چسب، استفاده صحیح از ورمیکولیت‌ها[1] به‌عنوان مواد بسته‌بندی، با ملاحظه آلودگی، همچنین ایمنی کاربر از استنشاق گرد و غبار و غیره صورت می‌گیرد.

1 - Vermiculite

۳-۲-۲ برای حفاظت کامل نمونه و جلوگیری از اتلاف مواد فرار که ممکن است در بعضی نمونه‌ها موجود باشد، نباید آن‌ها را بدون پوشش و بدون ضرورت، طولانی مدت نگه‌داری کرد. نمونه‌ها را باید در اسرع وقت پس از نمونه‌گیری از ذخایر فله، برای جلوگیری از اتلاف اجزای فرار یا جلوگیری از آلودگی، مورد آنالیز قرار داد.

۳-۳ قبل از برداشتن بخشی از نمونه، اطمینان حاصل کنید که نمونه به‌خوبی مخلوط شده و همگن است. در صورت لزوم، با استفاده از یک دستگاه فراصوتی[1] یا هم‌زدن شدید با همزن مغناطیسی یا همزن مکانیکی یا تکاننده[2]، می‌توان نمونه را همگن کرد. قبل از جمع‌آوری نمونه‌ها، به‌موقع خطوط نمونه‌برداری را از مخازن پاکسازی کنید.

۳-۴ مراقب باشید تا در طول عمل همگن کردن، نمونه با گرد و غبار، ذرات ریز، یا تماس با سایر منابع فلزی آلوده نشود.

۳-۴-۱ نفت خام تثبیت شده، به‌طور نوعی شامل چندین فاز، ذرات ریز و مواد فرار است. تصمیم‌گیری در مورد جدا کردن فازها و آنالیز جداگانه آن‌ها، یا همگن کردن تمام نمونه، باید قبل از آنالیز نمونه انجام گیرد.

۳-۵ بسیاری از نمونه‌ها حاوی ترکیبات فرار هستند. بنابراین، احتیاط این است که نمونه را تا آماده شدن برای آنالیز خنک نگه‌داشت. این امر به‌ویژه برای فراورده‌هایی مانند بنزین، سوخت دیزل، بنزین دوباره فرمول‌بندی شده، سوخت جت و غیره صحت دارد. تحمل فشار ظرف و نفوذپذیری آن باید در نظر گرفته شود.

۳-۵-۱ به‌جز مواردی‌که در روش آزمون قید شده باشد، بهتر است نمونه‌های خنک شده، قبل از برداشتن بخشی از نمونه برای آنالیز، با گرم کردن به دمای محیط برسند. در طول گرم شدن، تراکم رطوبت در ظرف نمونه باید در نظر گرفته شود.

۳-۵-۲ خطر بالقوه فشار بیش از حد، درست مثل گرم کردن یک ظرف دربسته در آون، باید با شل کردن کلاهک برای جلوگیری از پارگی، کمتر شود. با این حال این کار ممکن است بسته به ترکیب مواد، باعث هدر رفتن بخارات سبک شود.

۳-۵-۳ اگر نمونه به‌راحتی در دمای اتاق، سیال نیست، آن را تا دمای اطمینان بالا گرم کنید تا به سیالیت مناسب برسد.

۳-۵-۴ در گرم کردن نمونه‌های غلیظ[3] قبل از آنالیز، باید مراقبت شدید اعمال گردد. تغییرات در ترکیب شیمیایی، اتلاف عناصر فرار، علت‌های این مراقبت شدید است.

۳-۶ نمونه سوخت ممکن است حاوی ذرات معلق و عاری از آب باشد. برای برداشتن نمونه آزمونه معرف، بهتر است قبلا آن را به شدت تکان دهید.

۳-۶-۱ نمونه‌هایی که در طی چندین روز حمل و نقل راکد مانده، یا غلیظ شده‌اند، در حمام فراصوتی برای شکستن ذرات به‌هم چسبیده قرار می‌گیرند تا دوباره همگن شوند. ممکن است نمونه‌ها بعد از حمام فراصوتی و قبل از ریختن آزمونه برای آنالیز، با یک مخلوط‌کن برقی قوی به شدت هم زده شوند، بهتر است دمای حمام

---

1 - Ultrasonic device
2 - Shaker
3 - Viscous

برای سوخت‌های خیلی غلیظ، ۶۰°C و برای سوخت‌هایی که غلیظ نیستند، پایین‌تر از نقطه اشتعال باشد. بهتر است، کل زمان هم‌زدن[1] نمونه حداقل ۲ min باشد.

۳-۶-۲ همزن‌های پره‌دار هم ممکن است منبع آلودگی باشند. آلوده‌کننده‌های موتورهایی که با هوا هدایت می‌شوند (برای مثال، روغن یا گرد و غبار)، سایش یاطاقان[2]، شستشوی فلزات از روی پروانه‌ها، تماس ظرف با خراشیدگی پروانه و غیره، از جمله نقاطی هستند که باید به‌عنوان منبع بالقوه آلودگی قلمداد شوند.

۳-۶-۳ از نظر ایمنی، موتورهای الکتریکی در خطر اشتعال با مواد قابل اشتعال هستند. استفاده طولانی مدت از حمام فراصوتی ممکن است نمونه‌ها را بیش از حد گرم کند. برای جلوگیری از آتش‌سوزی و انفجار، کاربر باید در طول آماده‌سازی نمونه‌ها در محل حضور داشته باشد و هیچ عملیاتی بدون مراقب صورت نگیرد.

۴ کنترل آلودگی

۴-۱ نمونه‌هایی که برای تعیین فلزات استفاده می‌شود، باید با دقت خیلی زیاد از تماس با ظروف فلزی و وسایل آزمایشگاهی دور نگه‌داشته شوند. تا حد امکان باید از مواد پلاستیکی یا سایر مواد خنثی استفاده شود.

۴-۲ واکنشگرها و حلال‌های مورد استفاده در فرایند شیمیایی باید عاری از عناصر کم مقدار باشند. برای مثال، دستمال پاک‌کن آزمایشگاهی که به طور معمول در بیشتر آزمایشگاه‌ها برای تمیز کردن ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی استفاده می‌شود، گزارش شده است که حاوی ۴۸ قسمت در میلیون، روی است و ممکن است به عنوان منبع بالقوه آلودگی باشد.

۴-۳ عناصر کم مقدار در نمونه ممکن است با دیواره‌های ظروف در اندرکنش باشند و متعاقب آن نتایج با اریبی کم[3] به دست خواهد آمد. از طرف دیگر، اگر ماتریس نمونه در واکنش با ظروف باشد، فلزات در نمونه منجر به نتایج با اریبی بالا خواهد شد. به هرحال در هر دو مورد، نتایج نشان‌دهنده غلظت عنصری واقعی در نمونه اصلی نخواهد بود.

۴-۴ ظروف شیشه‌ای شسته شده با اسید که با مواد خنثی و پلی اتیلن-پلی پروپیلن- PTFE[4]، یا هردو تقویت شده‌اند، بهترین ظروف برای ذخیره‌سازی برای فراورده‌های نفتی و روان‌کننده‌ها هستند.

۴-۵ مواد مورد استفاده در رقیق‌کردن، انحلال‌پذیرکردن، یا تنظیم pH و غیره، برای آلودگی احتمالی به خصوص در آنالیز عناصر کم‌مقدار نیاز به غربالگری[5] دارند.

۵ روش‌هایی که نیاز به آماده‌سازی ندارد

1 - Agitation
2 - Bearing wear
3 - Low biased
4 - Poly tetrafluoroethylene
5 - Screen

۵-۱ بعضی از روش‌های آزمون اساسا نیازی به آماده‌سازی نمونه ندارد. بیشتر این روش‌های آزمون، روش‌های آزمون فلوئورسانس اشعه X (XRF)[1] هستند و شامل روش‌های آزمون بندهای ۲-۲۶، ۲-۴۰، ۲-۵۳، ۲-۵۵، ۲-۶۳، ۲-۶۷، ۲-۶۸ برای گوگرد، روش‌های آزمون بندهای ۲-۳۲ و ۲-۴۵ برای سرب، روش آزمون بند ۲-۳۳ برای فلزات کم‌مقدار، و روش‌های آزمون بندهای ۲-۳۴ و ۲-۵۷ برای فلزات می‌باشد.

۵-۱-۱ در بعضی روش‌های آزمون مانند استاندارد بند ۲-۲۶، رقیق کردن برای نمونه‌های حاوی بزرگ‌تر از ٪ ۴٫۶ جرمی گوگرد یا برای نمونه‌های حاوی بزرگ‌تر از ٪ ۵ جرمی اکسیژن یا سایر فلزات، نیاز است. مشابه این، در روش آزمون بند ۲-۴۰، نیاز است که عناصر تداخلی خاص قبل از اندازه‌گیری از ماتریس خارج شوند.

۵-۲ برای بعضی روش‌های آزمون فلوئورسانس اشعهX که در بالا ذکر شد، ضروری است که قبل از آنالیز با استاندارد داخلی مخلوط شوند (برای مثال روش آزمون استاندارد بند ۲-۴۵ برای سرب).

۵-۳ سایر روش‌های آزمون غیر فلوئورسانس اشعه X (XRF) که نیاز به تصفیه خاص نمونه ندارند، شامل روش آزمون بند ۲-۲۸ برای نمک نفت خام، روش‌های آزمون بندهای ۲-۳۴، ۲-۴۲، و ۲-۶۶ برای هیدروژن با NMR، روش آزمون بند ۲-۴۷ برای کربن-هیدروژن-نیتروژن با احتراق، روش‌های آزمون بندهای ۲-۵۸ و ۲-۶۰ برای آلودگی‌ها با طیف‌سنجی نشر اتمی دیسک الکترودی مدور، روش آزمون بند ۲-۶۱ برای مس با طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی، و روش‌های آزمون بندهای ۲-۶۹، ۲-۷۰ و ۲-۷۱ برای کلرید و سولفات با پتانسیومتری و کروماتوگرافی یون.

۶ روش‌هایی که نیاز به حلال رقیق شده دارند

۶-۱ روش‌های آزمون متعددی، فقط نیاز به آماده‌سازی نمونه با رقیق‌کردن ساده حلال آلی مناسب دارند. بیشتر این روش‌های آزمون بر پایه اندازه‌گیری آنالیت‌های مورد نظر به وسیله طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)[2] یا طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES)[3] هستند. دلیل این مرحله این است که ممکن است نمونه برای عبور از مهپاش[4]، لزج و غلیظ باشد یا گرانروی نمونه نیاز به تطابق با استانداردهای کالیبراسیون داشته باشد. در هر دو مورد می‌توان با رقیق‌کردن نمونه با حلال آلی مناسب یا مخلوط حلال به نتیجه رسید.

۶-۲ برای این منظور می‌توان از انواع حلال‌های آلی استفاده کرد، نظیر متیل ایزوبوتیل کتون، محصول تقطیر سنگین، کروسین، زایلن‌ها، استن و غیره.

۶-۳ روش‌های آزمونی که نیاز به رقیق‌کردن حلال دارند، عبارتند از:

۶-۳-۱ روش‌های آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی بندهای ۲- ۹ و ۲-۳۱ برای سرب و ۲-۳۵ برای منگنز، روش آزمون بند ۲-۱۱ برای فلزات افزودنی و روش آزمون بند ۲-۱۷ برای نیکل، وانادیوم، آهن، و سدیم در نفت خام.

---

1 - X-ray fluorescence
2 - Atomic Absorption Spectrometry
3 - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
4 - Nebulizer

۶-۳-۲ روش آزمون ICP-AES بند ۲-۱۴ برای عناصر افزودنی، روش آزمون بند ۲-۴۶ برای عناصر افزودنی و فلزات پوششی، روش آزمون بند ۲-۱۶ برای نیکل، وانادیوم و آهن در نفت خام، روش آزمون بند ۲-۶۴ برای فسفر و روش آزمون بند ۲-۱۸ برای فلزات کم‌مقدار.

۶-۳-۳ روش آزمون XRF بند ۲-۴۳ برای عناصر افزودنی.

۶-۳-۴ روش آزمون متفرقه بند ۲-۴۸ برای کلرید با تیتراسیون کلرومتریک، و روش آزمون بند ۲-۵۶ برای نمک در نفت خام با تیتراسیون پتانسیومتری.

۷ روش خاکستر و خاکستر سولفاته

۷-۱ روش‌های بنیادی و تجربی مورد استفاده برای تخریب مواد آلی و تبدیل تمام ترکیبات معدنی به اکسیدها یا سولفات‌ها، اساس کار بسیاری از آنالیزها است.

۷-۱-۱ در روش آزمون تعیین خاکستر بند ۲-۲، نمونه مشتعل می‌شود و سپس در کوره با حرارت غیر مستقیم در دمای $^{\circ}C$ ۷۷۵ حرارت داه می‌شود تا به وزن ثابت برسد. تمام گونه‌های معدنی غیر فرار به اکسید تبدیل می‌شوند. خاکستر حاصل را می‌توان برای انحلال در اسیدها و تعیین فلزات با جذب اتمی یا سایر وسیله‌ها استفاده کرد.

۷-۱-۱-۱ مثال‌هایی از روش‌هایی که از پاکسازی اولیه توسط مرحله خاکستر استفاده می‌کنند عبارتند از: روش آزمون بند ۲-۲۳ برای سدیم، روش آزمون بند ۲-۴۴ برای فلزات کم‌مقدار، روش آزمون بند ۲-۱۵ برای آلومینیوم و سیلیسیوم، روش آزمون بند ۲-۵۰ برای فلزات در زغال کک.

۷-۱-۲ در خاکستر سولفاته (SASH)[1] روش آزمون بند ۲-۴، نمونه مشتعل می‌شود و باقی‌مانده با اسید سولفوریک غلیظ تصفیه[2] می‌شود و در نهایت در کوره با حرارت غیرمستقیم در دمای $^{\circ}C$ ۷۷۵ حرارت داده می‌شود تا به وزن ثابت برسد. هر چند فرض می‌شود که تمام فلزات در این روش به سولفات‌ها تبدیل می‌شوند ولی، شواهد تجربی قطعی نشان می‌دهد که، باقی‌مانده حاصل حاوی تعدادی از ترکیبات استوکیومتری عناصر، فسفات‌ها و پیروفسفات‌ها، و نیز سولفات‌ها می‌باشد. به‌عنوان نتیجه، جمع تئوری کل سولفات محاسبه شده از غلظت‌های فلزی در نمونه با وزن‌های تجربی باقی‌مانده‌های به‌دست‌آمده با این روش، مطابقت ندارد.

۷-۱-۲-۱ چندین یادآوری در روش آزمون استاندارد بند ۲-۴، درباره فعل و انفعال گونه‌های فلزی مختلف در طول این روش آمده است.

۷-۱-۳ در هردو روش خاکستر و خاکستر سولفاته (SASH)، بوته‌های پلاتین، کوارتز، یا سیلیس با خلوص بالا، ترجیح داده می‌شوند. با این حال در اکثر اوقات در بیشتر آزمایشگاه‌ها از بوته‌های چینی یا کوارتز استفاده می‌شود. اگر نمونه حاوی فسفر باشد، بهتر است از جنس پلاتین استفاده نشود، چون ممکن است فسفر با پلاتین

1 - Sulfated Ash

واکنش دهد و باقی‌مانده خاکستر را آلوده کند. به‌طور مشابه، بازهای موجود در نفت خام در طول تصفیه ممکن است با بوته‌های پلاتین یا سیلیس واکنش دهد.

۷-۱-۳-۱ بوته‌های پلاتین، سیلیس، کوارتز، چینی و سایر بوته‌های مورد استفاده بهتر است، روی یک صفحه از جنس سیلیس یا سه گوش سیلیسی قرار گیرد و در کوره گذاشته شود.

۷-۱-۴ همچنین از آون‌های ریزموج[1] نیز برای خاکستر خشک فراورده‌های نفتی استفاده می‌شود. با این حال تمام فراورده‌های فرار با پایه آلی، باید با مراقبت شدید، برای جلوگیری ازخطرات آتش‌سوزی جابجا شوند. مطالب هشداردهنده در استاندارد بند ۲-۱۹ راجع به استفاده از آون‌های ریزموج، کوره‌ها، و وسایل هضم[2] ارائه شده است.

۷-۱-۵ در روش آزمون خاکستر و خاکستر سولفاته، اکثر فلزات به‌ترتیب به اکسیدها و سولفات‌ها تبدیل می‌شوند. سولفات‌ها ارجحیت دارند، به علت این که سولفات‌های فلزی معمولا غیرفرار هستند. باقی‌مانده حاصل از این روش را می‌توان برای انحلال در اسیدها از جمله اسید نیتریک یا اسید کلریدریک با آب و تعیین فلزات با جذب اتمی یا سایر وسیله‌ها استفاده کرد.

۷-۱-۶ مثال‌هایی از این روش با استفاده از خاکستر سولفاته به‌عنوان مرحله اول در تصفیه نمونه، عبارتند از روش آزمون استاندارد بند ۲-۱۶ برای نیکل، وانادیوم، آهن در نفت خام و روش آزمون استاندارد بند ۲-۱۹ برای فلزات در گریس‌های روان‌کننده.

۷-۱-۷ در طول دوره احتراق اولیه، بهتر است درب کوره مافل[3] به دقت تنظیم شود تا جریان هوای زیاد باعث دمیده شدن خاکستر از بشر نشود یا به‌علت سوزاندن بیش از حد سریع مواد کربنی از دست نرود.

۷-۱-۸ بهتراست با گذاشتن سرپوش مناسب روی ظرف حاوی آزمونه از موادی مشابه با جنس بوته آزمایش، برای جلوگیری از آلودگی آزمونه با ذرات ناشی از سقف، دیواره و درب کوره، محافظت شود. المنت حرارتی یا دیواره‌های کوره در صورت پوسته پوسته شدن، بهتر است تعویض شوند.

۸ روش‌های مورد نیاز به تجزیه با اسیدها یا سایر واکنشگرها

۸-۱ عامل‌های تجزیه‌ای متنوعی، براساس الزامات آنالیز، برای انواع نمونه‌های خاص استفاده می‌شود. اسیدهایی که اکثرا استفاده می‌شوند، اسید نیتریک و اسید سولفوریک یا مخلوط آن‌ها می‌باشد، گاهی اوقات برای اکسیداسیون سریع‌تر مواد آلی، به‌عنوان مکمل از پراکسید هیدروژن استفاده می‌شود (به استاندارد بند ۲-۵ برای فسفر، مراجعه کنید).

هشدار- پراکسیدهیدروژن سمی است. باعث سوختگی شدید می‌شود. در صورت استنشاق یا بلعیدن، مضر و کشنده است.

1 - Microwave
2 - Digestion devices
3 - Muffle

۸-۲ سایر عامل‌های تجزیه معدنی ممکن است در موارد خاص مورد استفاده قرار گیرد مانند اکسید روی در روش‌های آزمون بند ۲-۲۹ و ۲-۳۷ برای فسفر، و مخلوط‌های کاتالیست سولفات پتاسیم به علاوه اکسید جیوه و نیز به علاوه سولفات مس برای تعیین کلدال نیتروژن[1] در روش آزمون بند ۲-۷.

۸-۲-۱ روش آزمون کلدال بند ۲-۷ برای نیتروژن، برای مواد حاوی پیوند N-O یا N-N در نمونه کاربرد ندارد زیرا منجر به نتایج با مقادیر کم می‌گردد. برای چنین موادی، می‌توان از روش‌های آزمون نیتروژن در بندهای ۲-۴۱، ۲-۴۷، یا ۲-۵۲ برای به دست آوردن تخمین واقعی از مقدار کل نیتروژن استفاده کرد.

۸-۳ در صورت وجود سیلیس در باقی‌مانده، با هضم اسید حل نخواهد شد. در صورت نیاز می‌توان سیلیس را با افزودن چند قطره اسید هیدروفلوئوریک حل کرد، و مازاد را می‌توان خنثی یا با محلول اسید بوریک رقیق مخلوط کرد. با این حال ممکن است باعث تداخل بعدی در تعیین سایر فلزات در محلول باشد.

۸-۴ مثال‌هایی از تجزیه اسید باقی‌مانده‌های خاکستر فراورده‌های نفتی عبارتند از روش آزمون بند ۲-۲۴ (وانادیم در نفت خام)، روش آزمون بند ۲-۱۷ (نیکل، وانادیم، آهن و سدیم در نفت خام)، و روش آزمون بند ۲-۱۹ (فلزات کم‌مقدار در گریس‌های روان‌کننده).

۸-۵ می‌توان از حرارت دادن در مخلوط اسیدی در آون ریزموج برای تجزیه موثر مانند روش آزمون بند ۲-۱۹ برای فلزات کم مقدار در نمونه گریس‌های روان‌کننده استفاده کرد. به موارد احتیاطی روش آزمون بند ۲-۱۹ مراجعه کنید.

۹ روش‌هایی که نیاز به بمب یا لامپ تجزیه دارند

۹-۱ در موارد متعدد، تجزیه کامل مواد آلی با سوزاندن مقدار کمی از نمونه در فضای اکسیژن در ظرف دربسته حاصل می‌شود. نمونه در تماس با اکسیژن تحت فشار می‌سوزد و مواد آلی تبدیل به دی‌اکسید کربن و آب می‌شود و فلزات تبدیل به اکسیدها می‌شوند. پس از احتراق کامل، می‌توان باقی‌مانده را در اسید مناسب حل کرد و فلزات را با وسیله‌های مختلف تعیین کرد.

۹-۲ مثال‌هایی از این روش احتراق، عبارتند از روش‌های آزمون بند ۲- ۲۰ برای گوگرد و بند ۲-۳ برای کلر، که هر دو روش با وزن‌سنجی تعیین می‌شوند.

۹-۲-۱ به‌جای استفاده از بمب تحت فشار، روش‌های آزمون زیر با استفاده از یک لامپ برای احتراق انجام می‌گیرد، روش آزمون بند ۲-۲۱ برای هیدروژن (با وزن‌سنجی تعیین می‌شود)، روش آزمون بند ۲-۲۲ برای گوگرد (با وزن‌سنجی تعیین می‌شود) و روش آزمون بند ۲-۶ برای گوگرد در گاز نفتی مایع[2] (با تیتراسیون یا کدری سنجی تعیین می‌شود).

۹-۳ برای تعیین گوگرد در فراورده‌های سنگین‌تر که نمی‌توان به طور موثر از لامپ برای احتراق استفاده کرد، از روش‌های دیگر مانند روش آزمون بمب در بند ۲-۲۰ یا روش آزمون در دمای بالا، در بند ۲-۲۵ استفاده کرد.

---

1 - Kjeldahl nitrogen determination

2 - Liquid petroleum gas (LPG)

۹-۴ پایبندی به تمام مفاد مقرر در این روش‌های آزمون تضمینی است در مقابل گسستگی مواد منفجره بمب یا انفجار، مشروط بر این که بمب با طراحی مناسب و در شرایط مساعد مکانیکی باشد. با این حال، مطلوب این است که بمب در یک حفاظی از ورق فولادی با ضخامت حداقل mm ۱۳، یا حفاظت معادل ارائه شده، در مقابل حوادث پیش‌بینی نشده، محصور شود.

۹-۵ بسیاری از این روش‌های آزمون تا حد زیادی با تکنیک‌های نوین در آزمایشگاه‌های صنعتی جایگزین شده-اند.

۱۰ روش‌های آزمون با استفاده از توالی[1] احتراق- جاذب[2]

۱۰-۱ علاوه بر احتراق ساده پس از تشخیص آنالیت مورد نظر که در بند ۹ شرح داده شد، چندین روش آزمون دیگر برای جداسازی فراورده‌های احتراق استفاده می‌شود که ممکن است نیاز به جذب سطحی روی شناساگرهای مخصوص برای اکسیدهای گازی مخصوص یا جداسازی با کروماتوگرافی گاز باشد.

۱۰-۲ در احتراق با اکسیژن، تمام اجزای غیرفلزی نمونه به ترکیبات گازی مانند دی‌اکسیدکربن، کلر، نیتروژن، بخارآب، اکسیدهای گوگرد و غیره تبدیل می‌شود. انواع ستون‌های با جاذب برای جداسازی این فراورده‌های گازی استفاده شده است.

۱۰-۳ اکثریت این روش‌های آزمون برای تعیین گوگرد در فراورده‌های متنوع استفاده می‌شود. در همه موارد، گاز آنالیت جداشده مورد نظر، با استفاده از وسایل تشخیص متنوع مانند رنگ یدات[3]، یا طیف‌سنجی مادون قرمز[4] (روش آزمون استاندارد بند ۲-۲۵ برای گوگرد)، فلوئورسانس UV (روش‌های آزمون استانداردهای بندهای ۲-۴۹ و ۲-۵۹ برای گوگرد)، نورتابی شیمیایی (روش‌های آزمون استانداردهای بندهای ۲-۴۱ و ۲-۵۲ برای نیتروژن)، میکروکولن سنجی[5] (روش‌های آزمون استانداردهای بند ۲-۲۷ و بند ۲- ۳۰ برای گوگرد)، هدایت حرارتی (روش آزمون استاندارد بند ۲-۵۱ برای اکسیژن)، رنگ‌سنجی اندازه نسبی (روش آزمون استاندارد بند ۲-۳۶ برای گوگرد)، الکتروشیمی (روش آزمون بند ۲-۶۲ برای گوگرد)، نورسنجی شعله‌ای (روش آزمون استاندارد بند ۲-۶۵ برای گوگرد)، به صورت کمی اندازه‌گیری می‌شود.

۱۰-۴ برای حذف فراورده‌های اکسیداسیون نامطلوب، می‌توان از توالی جذب سطحی گوناگون استفاده کرد، که عبارتند از حذف بخار آب با استفاده از سل آب‌زدایی اسید فسفریک (روش آزمون بند ۲-۲۷ برای گوگرد)، پرکلرات منیزیم بی‌آب (روش آزمون بندهای ۲-۴۱ و ۲-۵۲ برای نیتروژن یا روش آزمون ۲-۶۲ برای گوگرد)، سل خشک کردن غشایی یا لوله نفوذ خشک‌کننده (روش آزمون بندهای ۲-۴۹، ۲-۵۹ و ۲-۶۲ برای گوگرد). روش آزمون بند ۲-۵۱ برای تعیین اکسیژن، از توالی غربال مولکولی برای جذب دی‌اکسیدکربن، ستون مسی

---

1 - Train
2 - Adsorbant
3 - Iodate color
4 - Infrared spectrometry
5 - Micro Coulometry

گرم شده برای جذب اکسیدهای گوگرد و دستگاه تصفیه گاز برای جذب گازهای اسیدی، استفاده می‌کند. ستون‌های جداسازی کروماتوگرافی گاز برای جداکردن دی‌اکسیدکربن و بخارآب استفاده می‌شود که برای تعیین گوگرد به عنوان دی‌اکسیدگوگرد در روش آزمون بند ۲-۶۵ بیان شده است.

۱۱ روش‌های آزمون متفرقه

۱۱-۱ کلرید آلی در نفت خام با روش آزمون استاندارد بند ۲- ۱۳، یا توسط احیا با سدیم بی‌فنیل و پتانسیومتری (روش آزمون A)، یا با احتراق و کولن‌سنجی ریز (روش آزمون B) تعیین می‌گردد. با این حال، قبل از این مراحل نمونه نفت خام با استفاده از روش آزمون استاندارد بند ۲-۱ تقطیر شده و برش نفتا در ۲۰۴ °C جمع می‌شود. برش نفتا با محلول ۱ M هیدروکسید پتاسیم (KOH) شسته می‌شود تا سولفید هیدروژن حذف شود و سپس برای حذف نمک‌های کلرید معدنی با آب شسته می‌شود.

۱۱-۲ جیوه در نفت خام

۱۱-۲-۱ بیشتر ظروف ذخیره از جنس کوارتز، شیشه بوروسیلیکات، تیتانیم، قوطی‌های پوشش داده شده با سولفینه[1]، قوطی‌های اپوکسی اندودشده و کربن شیشه‌ای ساخته می‌شوند. به احتمال زیاد ماده نگه‌دارنده به‌طور ویژه در نیتروژن مایع منجمد می‌شود. به نظر می‌رسد بهترین نگه‌دارنده برای حفاظت کل جیوه در محلول، دیتیزون[2] باشد که به شکل کمپلکس‌های چند تایی با بسیاری از فلزات واسطه شکل می‌گیرد.

۱۱-۲-۲ بسیاری از حلال‌های با درجه خلوص بالا، ظرفیت اکسیدکنندگی بالایی دارند (به‌عنوان قابلیت اکسیدکردن Hg(0) به Hg^{+2} تعریف می‌شود). بنابراین قبل ازاستفاده از هرگونه حلال برای رقیق‌کردن هیدروکربن برای آنالیز جیوه، بهتر است حلال اکسایش-کاهش خنثی داشته باشد، برای جزئیات بیشتر به استاندارد WK16905 مراجعه کنید.

۱۱-۲-۳ ازآنجایی‌که عمده ریزقطره‌های جیوه فراریت بالایی ندارد (فشاربخار کم‌تر از ۱ mmHg در دمای ۶۰°F)، جیوه حل شده به راحتی با فشار بخار ظاهری، مشابه فشار بخار بوتان یا پنتان تبخیر می‌شود. همچنین جیوه ممکن است به راحتی روی سطوح بسیاری از فلزات جذب شود. برای جلوگیری از هدر رفتن بخار جیوه از نمونه‌ها، بهتر است ویال‌ها با بیشترین سرعت ممکن و با تمام ظرفیت خود پر شوند، یا فقط قسمت کوچکی از فضای بالای ویال (تقریبا ۱ ml) خالی بماند. بهتر است فورا روی ویال‌ها سرپوش گذاشته شود.

۱۱-۲-۴ بهتر است در هیچ موردی نمونه‌های هیدروکربن مستقیما، یا در مراحل بعدی، از قوطی‌های قلع اندودشده برداشته نشوند. ظروف فلزی در هر مرحله از فرایند نمونه‌برداری حذف می‌شوند. بهتر است از ظرف شیشه‌ای استفاده شود. برای جزئیات بیشتر به استاندارد WK16905 مراجعه کنید.

۱۱-۲-۵ گونه‌های آلی جیوه برای مدت حداقل ۳۰ روز در ظروف شیشه‌ای، آلومینیوم، فولاد یا ظروف PTFE پایدار، در حالی‌که اکسید جیوه در تمام این ظروف به اضافه ظروف فولاد زنگ‌نزن و پلی‌اتیلنی پایدار است. جیوه

1 - Sulfinet-Coated
2 - Dithizone

(II) به سرعت از همه این ظروف به‌جز ظروف آلومینیومی کم شده بود. جیوه کل، جیوه (II)، متیل کلرید جیوه موجود در نفت خام در طول بیش از سه ماه در ظروف شیشه‌ای پیدار است. اما جیوه(۰) با نیمه عمر حدود ۴۰ روز کاهش یافت. با وجود این که جیوه کل، متیل‌کلریدجیوه، و دی‌متیل جیوه در ظروف شیشه و تفلون پایدارند، برای گونه‌های کامل، نمونه‌ها باید در اسرع وقت مورد آنالیز قرار گیرند. ظروف فلزی و پلی‌اتیلنی برای جمع‌آوری و ذخیره جیوه در نفت، به‌دلیل هدررفتن جیوه یا گونه‌های بین تبدیلی، مناسب نیستند.

۱۱-۲-۶ گونه‌های فرار جیوه (۰) و دی‌متیل جیوه در فضای بالای ظرف نمونه، تفکیک می‌شوند. شکل‌های فرار جیوه ممکن است از ظروف نمونه در هنگام باز شدن، به صورت هدر رفتن جیوه، در بخشی از نمونه که از ظرف خارج می‌شود و هدر رفتن در مراحل پردازش نمونه قبل از تشخیص عنصر هدر برود.

۱۱-۲-۷ بهتر است در برابر آلودگی از ظروف نمونه نامناسب، محافظت شود. به‌طور کلی استفاده مجدد از ظروف نمونه برای آنالیز جیوه، توصیه نمی‌شود مگر این که به طور ویژه قبل از نمونه‌برداری، تمیز شده و در حالت خالی آزمایش شوند. ظروف فلزی بدون روکش، نباید در هیچ مرحله‌ای از نمونه‌برداری مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از ظروف فولادی ضدزنگ مجاز است، ولی باید قبل از استفاده تمیز شده، با یک اسید ملایم شستشو داده شوند و به طور کامل خشک گردند. همچنین استفاده از ظروف فولادی اپوکسی اندودشده مجاز است و برای حجم‌های بالاتر(بیش‌تر از ۱ l) ارجحیت دارد.

۱۱-۲-۸ برای بحث بیشتر درباره ذخیره‌سازی و آنالیز نفت خام برای جیوه، به استاندارد WK 16905 مراجعه کنید.

۱۲ موارد خاص

۱۲-۱ در روش‌های طیف‌سنجی اتمی، نشان داده شده است که کالیبراسیون استانداردها با بهبود دهنده‌های شاخص گرانروی[1] (VI) اضافه شده به روغن‌های روان‌کننده، نسبت به کالیبراسیون‌های بدون بهبود دهنده‌های VI، نتایج ضعیفی به‌دست می‌دهند. مثال‌هایی از روش‌های آزمونی که نیاز به چنین ملاحظاتی در آماده‌سازی نمونه دارند عبارتند از روش آزمون استاندارد بند ۲-۱۱، طیف‌سنجی جذب اتمی[2] (AAS)، تعیین عناصر افزودنی در روغن‌های روان‌کننده، روش‌های آزمون استاندارد بندهای ۲-۱۴، ۲-۴۶ و ۲-۶۴ برای تعیین عناصر افزودنی در روغن‌های روان‌کننده، روش آزمون استاندارد بند ۲-۵۰ برای عناصر موجود در کک، و روش آزمون استاندارد بند ۲-۱۸ برای عناصر کم مقدار در سوخت‌های میان تقطیر، که همه آزمون‌ها با روش ICP-AES انجام می‌گیرد.

۱۲-۲ برای غلبه بر این تداخل، در صورت امکان، استانداردها باید با نمونه‌ها در مقدار بهبود دهنده در VI آن‌ها مطابقت داده شوند. این استانداردها به شکل عاری از آنالیت و با همان نوع بهبود دهنده VI که در نمونه استفاده شده است، تطبیق داده می‌شوند یا از حلال ویژه‌ای که برای رقیق کردن نمونه به کار می‌رود و یک استاندارد

1 - Viscosity Index
2 - Atomic absorbtion spectroscopy

داخلی[1] (IS) مانند سولفونات‌های فلزات بریلیوم، کادمیوم، کبالت (بیشتر مورد استفاده است)، لانتانیم، سرب، منگنز، یا نقره، استفاده می‌شود.

۱۲-۲-۱ استاندارد داخلی باید در شکل پایدار به ماتریس نمونه اضافه شود. بهتر است بدون تداخل طیفی در خطوط آنالیت مورد استفاده قرار گیرد. واکنش دادن یا ته نشینی با نمونه یا آنالیت توصیه نمی‌شود، و به‌طور ایده‌آل در هیچ یک از نمونه‌هایی که آنالیز می‌شود، وجود نداشته باشد یا در صورت وجود، بهتر است خیلی کمتر از سطح تغلیظ[2] مورد استفاده (کم‌تر از ٪ ۱ سطح تغلیظ‌کننده[3]) باشد.

۱۲-۳ اثرات گرانروی، اختلاف در گرانروی محلول‌های آزمونه و محلول‌های استاندارد ممکن است باعث اختلاف در میزان جذب نمونه در اندازه‌گیری‌های ICP-AES شود. این اختلافات ممکن است اثر منفی روی دقت آنالیز داشته باشد. اثرات را می‌توان با استفاده از پمپ پریستالتیک[4] برای فرستادن محلول‌ها به مهپاش یا با استفاده از استاندارد داخلی، یا هر دو کاهش داد. زمانی‌که اثرات گرانروی شدید باشد، بهتر است آزمونه و استاندارد با حلال مناسب تا نسبت یک به بیست رقیق شوند.

۱۲-۴ در بسیاری از روش‌های آزمون XRF، یک استاندارد داخلی به نمونه آزمون اضافه می‌شود تا اثرات درون عنصری از برانگیختگی اشعه X و فلوئورسانس را جبران کند، به‌طوری‌که خط تجزیه در معرض اثرات ماتریس اندازه مشابه مانند تابش آنالیت قرار می‌گیرد، در نتیجه ارائه نیاز به تصحیح درون عنصری (به غیر از مورد استفاده از استاندارد داخلی) ضرورتی ندارد. استفاده از استاندارهای داخلی برای این است که از نیاز به استفاده از روش‌های پیچیده‌تر برای تصحیحات درون عنصری اجتناب شود. در صورت عدم استفاده از تصحیح درون عنصری برای هر عنصر، نتایج ممکن است به علت جذب، پایین بوده، یا به علت افزایش، بالا باشد.

۱۲-۴-۱ این نمونه‌ها باید به خوبی با استانداردهای داخلی اضافه شده مانند سولفونات‌های آلی نیکل، سرب، قلع، تیتانیم یا زیرکونیم ترکیب شوند. مثال‌هایی از چنین مصرفی شامل روش آزمون بند ۲-۴۳ برای عناصر افزودنی در روغن‌های روان‌کننده است.

۱۲-۵ یکی از نیازها این است که چطور می‌توان یک نمونه کوچک را نمونه‌برداری کرد که، نماینده فله‌ای از نمونه باشد. برای مثال به دلیل حدود تشخیص در مقادیر خیلی پایین روش‌های آزمون ICP-AES (مانند روش-های آزمون بندهای ۲-۱۴ و ۲-۴۶ و غیره) فقط چند قطره از نمونه روغن برای آنالیز کافی است. حتی اگر وزن رقیق کردن دقیق باشد، با استفاده از ۳ یا ۴ محل تعادل، ترکیب عنصری هر قطره ممکن است. بنابراین اگر اندازه‌های کوچکی از نمونه (شاید کم‌تر از ۱۰ قطره) استفاده می‌شود، آنالیزکننده باید از میان اندازه‌گیری‌های متعدد، اندازه نمونه کوچکی که نتایج با تکرارپذیری ثابت مطابق دقت بیان شده در روش آزمون به دست می‌دهد را تایید کند.

---

1 - Internal standard
2 - Doping level
3 - Dopant
4 - Peristaltic Pump