



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۸۲۱۴

چاپ اول

۱۳۹۲

INSO

18214

1st.Edition

2014

اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات در کک
نفتی به روش اسپکتروسکوپی فلوئورسانس
پرتو ایکس پاشنده طول موج

**Determination of trace metals in
petroleum coke by wavelength dispersive
x-ray fluorescence spectroscopy**

ICS:75.160.10

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
« اندازه گیری مقادیر ناچیز فلزات در کک نفتی به روش اسپکتروسکوپی فلوئورسانس پرتو ایکس
پاشنده طول موج »

رئیس :

فتحی عمادآبادی ، محمدرضا
(دکتری شیمی)

دبیر :

نجفی ، زینب
(فوق لیسانس شیمی)

اعضاء : (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اعرابی ، سید مهدی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

باصری ، صادق
(لیسانس شیمی)

کارشناس

پولادزاده ، اعظم
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

جهان پناه ، حسین
(فوق لیسانس شیمی)

تکنسین ارشد آزمایشگاه پتروشیمی فجر

چرمزاده ، مهرناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

حاتمی ، امیر
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت ملی حفاری ایران

خیرآبادی ، علیرضا
(لیسانس شیمی)

سرپرست شیفت آزمایشگاه پتروشیمی لاله

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

دایی ، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

دوستی خواه ، سمیرا
(لیسانس شیمی)

کارشناس

شریفات ، صالح
(لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

فتاحی نیا ، مهناز
(فوق لیسانس شیمی)

هیات علمی جهاد دانشگاهی خوزستان

گل محمدی قانع ، حامد
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت خوزستان پژوهش گستر
بردیا

مکوندی ، علی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت اورسبز تکنیکال سرویسز
کیش

مکوندی ، محسن
(لیسانس مهندسی نفت)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

نقدی ، تینا
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ اصول آزمون
۴	۵ تداخل‌ها
۴	۶ مواد و/یا واکنشگرها
۵	۷ وسایل
۶	۸ نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه
۸	۹ آماده‌سازی دستگاه
۹	۱۰ نمونه‌های مرجع و کالیبراسیون
۱۰	۱۱ روش انجام آزمون
۱۱	۱۲ دقت و انحراف
۱۱	۱۳ گزارش آزمون

پیش‌گفتار

استاندارد "اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات در کک نفتی به روش اسپکتروسکوپی فلوئورسانس پرتو ایکس پاشنده طول‌موج" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت پرشیا پژوهش شریف تهیه و تدوین شده است و در هفدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۲/۱۱/۲۶ 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 می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

ASTM D6376; 2010, Standard Test Method for Determination of Trace Metals in Petroleum Coke by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy

اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات در کک نفتی به روش اسپکتروسکوپی فلوئورسانس پرتو ایکس پاشنده طول موج

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 گوگرد کل و مقادیر ناچیز فلزات در نمونه‌های خام یا کلسینه شده^۱ کک نفتی به روش اسپکترومتری فلوئورسانس پرتو ایکس است. عناصر اندازه‌گیری شده با استفاده از این استاندارد در جدول ۱ فهرست شده‌اند.

حد تشخیص، حساسیت و محدوده‌های غلظتی بهینه برای هر عنصر با بافت‌ها، نوع اسپکترومتر، بلور آنالیز کننده و دیگر شرایط و پارامترهای دستگاه تغییر خواهند کرد.

همه آنالیت‌ها به صورت عنصری اندازه‌گیری شده و به همین صورت گزارش می‌شوند. این آنالیت‌ها شامل همه عناصر فهرست شده در جدول ۱ هستند.

جدول ۱- محدوده‌های غلظتی قابل کاربرد

محدوده غلظتی (قسمت در میلیون)	عنصر
۵۰-۵۰۰	سدیم
۵۰-۵۰۰	آلومینیم
۲۰-۵۰۰	سیلیسیم
۰٫۱۰-۷٫۰	گوگرد، برحسب درصد
۲۰-۵۰۰	کلسیم
۱۰-۲۰۰	تیتانیم
۲۰-۲۰۰۰	وانادیم
۱۰-۲۰۰	منگنز
۲۰-۱۰۰۰	آهن
۲۰-۵۰۰	نیکل

این استاندارد، در صورت وجود استانداردهای کافی برای ارزیابی روابط کالیبراسیونی مناسب، برای عناصر یا محدوده‌های غلظتی دیگر کاربرد دارد.

حضور و غلظت گوگرد و عناصر فلزی مختلف در یک کک نفتی، عوامل اصلی برای تعیین مناسب بودن کک برای

1- Calcined

اهداف مختلف هستند.

این استاندارد برای اندازه‌گیری سریع گوگرد و عناصر فلزی مهم تجاری در نمونه‌های کک کاربرد دارد. این استاندارد، به‌عنوان راهنمایی برای استفاده خریداران و فروشندگان در یک مبادله تجاری کک نفتی به‌منظور تعیین انطباق ویژگی‌های ماده به‌کار می‌رود.

مقادیر گوگرد را می‌توان برای ارزیابی تشکیل بالقوه گوگرد اکسیدها (SO_x)، به‌عنوان یک منشأ آلودگی اتمسفری، به‌کار برد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده‌است. 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 موردنظر 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 موردنظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹، فراورده‌های نفتی - روش‌های نمونه‌برداری

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۳۴۴، کک نفتی - اندازه‌گیری فلزات کم مقدار به روش جذب اتمی - روش آزمون

2-3 ASTM D346, Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis

2-4 ASTM D1552, Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)

2-5 ASTM D5600, Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

2-6 ASTM D6969, Practice for Preparation of Calcined Petroleum Coke Samples for Analysis

2-7 ASTM D6970, Practice for Collection of Calcined Petroleum Coke Samples for Analysis

2-8 ASTM E11, Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳

کک نفتی کلسینه‌شده

کک نفتی که به‌منظور خروج ماده فرار و گسترش ساختار بلوری، به‌صورت حرارتی عمل‌آوری شده است.

۲-۳

کک نفتی سبز

مشابه کک نفتی خام است.

۳-۳

کک نفتی

مواد ته ماند کربن دار جامد که از طریق تجزیه حرارتی برش های نفت خام سنگین یا مواد نفتی باقی مانده از تصفیه نفت خام^۱ یا هر دو تولید می شود.

۴-۳

کک نفتی خام

کک نفتی که کلسینه نشده است.

۵-۳

آلفا

ضریب تصحیح که برای جبران تداخلها استفاده شده است.

۶-۳

نمونه تجزیه ای

یک کسر نماینده که از جرم بزرگتری از کک نفتی برداشته شده و اندازه آن به وسیله خرد کردن برای عبور از یک الک $75 \mu\text{m}$ (مش ۲۰۰) کاهش یافته است.

۷-۳

قرص^۲

مخلوطی از نمونه خشک و ماده چسبنده با هم آسیاب شده و سپس به وسیله فشار به شکل قرص در می آید.

۸-۳

نمونه های مرجع

نمونه هایی حاوی غلظت های معلومی که در کالیبراسیون اسپکترومتر فلوئورسانس پرتو ایکس استفاده می شوند.

1- Cracked stocks
2- Pellet

۴ اصول آزمون

۴-۱ یک نمونه نماینده از کک نفتی تا رسیدن به جرم ثابت در دمای $(10 \pm 110)^\circ\text{C}$ خشک شده و سپس برای عبور از یک الک $75\ \mu\text{m}$ (مش ۲۰۰) خرد می‌شود. یک قسمت توزین شده از این نمونه تجزیه‌ای با استئاریک اسید^۱ یا ماده چسبنده مناسب دیگر مخلوط و آسیاب شده و به صورت یک قرص مسطح و کوچک مناسب برای آنالیز، فشرده می‌شود. قرص به وسیله باریکه‌ای از پرتو ایکس تحت تابش قرار می‌گیرد. پرتوهای ایکس مشخصه عناصر آنالیز شده برانگیخته و جدا شده و به وسیله اسپکترومتر پرتو ایکس پاشنده طول موج آشکارسازی می‌شود. این شدت‌های پرتو ایکس اندازه‌گیری شده، با استفاده از یک رابطه کالیبراسیون حاصل از آنالیزهای مواد استاندارد به غلظت عنصری تبدیل می‌شوند. این رابطه کالیبراسیون حساسیت و زمینه مربوط به یک اسپکترومتر پرتو ایکس ویژه را تعریف می‌کند.

۴-۲ خطوط طیفی K-آلفا^۲ برای همه عناصر اندازه‌گیری شده با این استاندارد استفاده می‌شوند.

۵ تداخل‌ها

۵-۱ همه تداخل‌های طیفی بالقوه برای عناصر فهرست شده در جدول ۲ را مرور کنید. به منظور توسعه و کاربرد مقادیر آلفا برای جبران این تداخل‌ها از راهنمای عملیاتی سازنده پیروی کنید.

۵-۲ جبران اثرات درون عنصری با استفاده از مقادیر آلفا به عنوان بخشی از روش کار رگرسیون^۳، با نرم‌افزار اسپکترومتر فراهم شده است.

۵-۳ تغییرات در غلظت گوگرد در نمونه، شدت‌های پرتو ایکس آنالیت را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین، میزان اثر گوگرد بر روی هر عنصر فلزی را اندازه‌گیری کرده و در تصحیح مناسب به کار ببرید.

۶ مواد و/یا واکنشگرها

به جز موارد مشخص شده در این استاندارد در همه آزمون‌ها باید از واکنشگرهای خالص شیمیایی استفاده شود. درجات دیگر می‌توانند مشروط بر دارا بودن خلوص به اندازه کافی بالا و بدون کاهش درستی اندازه‌گیری استفاده شوند.

۶-۱ گاز آشکارساز، گاز P-10 (٪ ۹۰ آرگون، ٪ ۱۰ متان) با آشکارسازهای تناسبی گاز - جریان استفاده می‌شود.

۶-۲ ماده چسبنده قرص، باید از استئاریک اسید یا ماده چسبنده مناسب دیگری که تداخل‌های طیفی ایجاد نمی‌کند، استفاده شود.

1- Stearic acid
2- K-alpha
3- Regression

۳-۶ نمونه‌های مرجع، از کک نفتی دربرگیرنده گستره‌های عنصری از نمونه‌های تجزیه‌ای. نمونه‌های مرجع تجاری این نوع از چندین منبع در دسترس هستند.

۷ وسایل

۱-۷ ترازو، با قابلیت توزین $g (0.1 \pm 0.05)$

۲-۷ پرس هیدرولیک، با قابلیت اعمال نیروی حداقل 276 MPa

جدول ۲- شرایط عملیاتی دستگاهی مناسب

عنصر	زاویه ۲ بر حسب درجه ^a	زمینه بر حسب درجه ^a	بلور آنالیز کننده ^a
سدیم	۲۵,۰۵	۲۴,۳۵، ۲۶,۷۵	چندلایه، ۲d تقریباً برابر با $50^\circ A^\circ$
آلومینیم	۱۴۵,۱۳	۱۴۳,۱۳	PET
سیلیسیم	۱۴۴,۹۵	۱۴۲,۸۵، ۱۴۷,۰۵	InSb
گوگرد	۱۱۰,۶۸	۱۱۳,۱۸	Ge
کلسیم	۱۱۳,۰۸	۱۱۶,۰۰	LiF (200)
تیتانیم	۸۶,۱۳	۸۴,۱۳	LiF (200)
وانادیم	۷۶,۹۳	۷۸,۹۳	LiF (200)
منگنز	۶۲,۹۷	۶۰,۹۷	LiF (200)
آهن	۵۷,۵۲	۵۹,۰۲	LiF (200)
نیکل	۴۸,۶۶	۴۷,۴۰، ۴۹,۹۲	LiF (200)

^a زاویه‌های طول موج و بلورهای آنالیزکننده فهرست شده، به خاطر حساسیت آن‌ها و پذیرش صنعت عمومی، مناسب هستند. این انتخاب‌ها براساس عنصری که قرار است اندازه‌گیری شود، صورت می‌گیرد. دیگر شرایط عملیاتی دستگاه را می‌توان به کار برد اما توصیه می‌شود که همیشه سعی شود فقط از شرایطی که حساسیت بهینه با حداقل تداخل را فراهم می‌کند، استفاده شود. بهتر است برای توصیه‌ها در مورد اهداف بهینه، انتخاب بلور و هر گونه محدودیت حد غلظت در واحد خود با سازنده دستگاه مشورت شود.

۳-۷ آسیاب یا خردکن^۱، با قابلیت کاهش اندازه $g 20$ از کک نفتی به یک نمونه قابل عبور در مدت حداکثر ۱۰ دقیقه از الک $75 \mu\text{m}$ (مش ۲۰۰)، بدون ورود آلودگی به آن

۴-۷ مخلوط کن/آسیاب، برای مخلوط کردن نمونه و ماده چسبنده

۵-۷ فنجان نگه‌داری قرص^۲، از جنس آلومینیم، (اختیاری)، مخروطی برای نگه‌داری قرص‌های فشرده شده

۶-۷ قالب قرص‌سازی، به منظور تهیه قرص‌هایی با یک قطر مناسب برای استفاده در اسپکترومتر

1- Grinder
2- Pellet Cup

۷-۷ الک، با قطر منافذ $75 \mu\text{m}$ (مش ۲۰۰)، مطابق استاندارد ASTM E11

۷-۸ گرم‌خانه خشک‌کن، با قابلیت نگهداری یک دمای حداقل $(10 \pm 110)^\circ\text{C}$

۷-۹ اسپکترومتر پرتو ایکس، مجهز برای آشکارسازی پرتو ایکس نرم خطوط طیفی K-آلفا برای همه عناصری که به‌وسیله این استاندارد اندازه‌گیری شده‌اند. دستگاه باید برای افزایش حساسیت به موارد زیر مجهز باشد:

۷-۹-۱ بلورهای آنالیزکننده، این انتخاب براساس عنصر مورد اندازه‌گیری انجام می‌شود. توصیه می‌شود بلور انتخاب‌شده، حساسیت بهینه با حداقل تداخل‌ها را فراهم کند. برای استانداردها و مجهول‌ها باید بلور یکسانی استفاده شود. برای بلورهای توصیه‌شده جدول ۲ را ببینید.

۷-۹-۲ آشکارساز، برای اندازه‌گیری عناصر مورد بحث مناسب باشد. انتخاب‌ها شامل آشکارساز جریان-گاز نسبتی، آشکارساز درزبندی نسبتی و آشکارسازهای جرقه‌ای هستند.

۷-۹-۳ مسیر نوری، در خلا

۷-۹-۴ آنالیزورهای ارتفاع پالسی، یا دیگر وسایل تمایز انرژی

۷-۹-۵ لوله پرتو ایکس مناسب، با هدف کروم، مولیبدن، پلاتین، رودیم یا تنگستن و اهداف دوتایی مناسب شناخته شدند. لوله اسکاندیم برای عناصر سبک بسیار مفید است.

۸ نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه

۸-۱ فرضیه‌های اساسی، تمامی نمونه‌های کک نفتی مورد استفاده در این استاندارد باید نماینده نمونه‌های تجزیه‌ای از یک محموله یا بهر محصول کک کلسینه‌شده یا سبز باشند. باید از استانداردهای ASTM D 4057، ASTM D 346، ASTM D 6969 و ASTM D 6970 تبعیت شود. نمونه تجزیه‌ای باید از یک الک $75 \mu\text{m}$ (مش ۲۰۰) (بند ۷-۷) عبور کرده و به‌منظور فراهم کردن نمونه برای تمامی آزمون‌ها و آنالیزهای برنامه‌ریزی شده برای بهر ویژه کک نفتی، باید از لحاظ کمی کافی باشد. به‌منظور اندازه‌گیری‌های تکراری برای گوگرد و محتویات فلزی به‌وسیله این استاندارد و برای یک نمونه باقی‌مانده، باید 50 g یا بیشتر از نمونه تجزیه‌ای فقط برای این آزمون فراهم شود.

یادآوری - نتایج وابسته به ذره هستند و در صورتی که نمونه‌های تجزیه‌ای حاوی ذره‌هایی باشند که اندازه‌شان به‌طور معنی‌داری از ذره‌های موجود در نمونه‌های مرجع متفاوت باشد، ممکن است داده‌های اشتباه جمع‌آوری شوند. ممکن است اندازه‌گیری‌ها برای اطمینان از معادل بودن نمونه‌های تجزیه‌ای و نمونه‌های مرجع ضروری باشند. اکثر مسایل دشوار هنگامی اتفاق می‌افتند که نمونه‌های کک نفتی درشت و نمونه‌های مرجع بسیار ریز موجود باشد. در این مورد، بهتر است که نمونه‌های تجزیه‌ای خرد شوند تا یک توزیع اندازه مشابه نمونه‌های مرجع به‌دست آید.

۲-۸ انواع نمونه‌ها

۱-۲-۸ نمونه‌های مرجع، این نمونه‌ها باید از نظر اجزای تشکیل دهنده و خصوصیات فیزیکی، مشابه نمونه‌های تجزیه‌ای باشند. هنگامی که نرم‌افزار رگراسیون برای آنالیز داده‌های مرجع به کار می‌رود، یک گستره وسیع از غلظت‌ها برای آشکارسازی اثر درون عنصری لازم است. غلظت‌های عنصری باید مقادیر مورد انتظار در نمونه‌های تجزیه‌ای را پوشش دهند.

۲-۲-۸ نمونه‌های تجزیه‌ای، نمونه‌هایی که قرار است گوگرد و محتویات فلزی آن‌ها اندازه‌گیری شود.

۳-۸ آماده‌سازی معمول استانداردها و آزمون‌ها

۱-۳-۸ یک بخش کافی از نمونه تجزیه‌ای را تا دستیابی به جرم ثابت حداقل ۵ g در یک گرم‌خانه با دمای $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ خشک کنید.

۲-۳-۸ ۵ g (0.1 ± 0.05) از نمونه تجزیه‌ای خشک را توزین کنید.

۳-۳-۸ ۱ g (0.1 ± 0.01) از ماده چسبنده (بند ۶-۲) را اضافه کرده و به مدت حداقل ۲۰ s آسیاب کنید. نسبت ماده چسبنده/کک باید برای نمونه‌ها و استانداردها ثابت بماند.

۱-۳-۳-۸ زمان‌های خرد کردن مناسب برای تولید ذرات عبوری از یک الک $75\mu\text{m}$ (مش ۲۰۰) (بند ۷-۷)، به نوع خردکن استفاده‌شده و تغییرات کک بستگی دارد. زمان‌های خرد کردن بیشتر، بر شدت پیک عنصر اثر می‌گذارد. این امر مهم است که زمان‌های خرد کردن کاملاً بررسی و بهینه شوند.

یادآوری- ضروری است که برای تمامی نمونه‌های تجزیه‌ای و مرجع، به‌طور دقیق از روش کار آماده‌سازی نمونه یکسان (شامل جرم نمونه، جرم و نسبت ماده چسبنده، خرد کردن و غیره) تبعیت شود. حتی یک تغییر کوچک در روش کار، نیازمند این است که تمامی نمونه‌های مرجع جدید با روش کار تغییر کرده، مطابقت کند. تمامی نمونه‌های مرجع و نمونه‌های تجزیه‌ای استفاده شده با آن‌ها، باید دقیقاً به‌همان روش آماده شوند. تمامی توزین‌ها با تقریب ۰.۱ g انجام شوند.

۴-۳-۸ فنجان نگه‌داری قرص (بند ۷-۵) را در دای نصب شده بر روی پرس هیدرولیک (بند ۷-۲) قرار دهید. مخلوط به اندازه کافی خردشده را به این فنجان منتقل کنید تا توده‌ای با حداکثر ارتفاع بالاتر از لبه فنجان نگه‌داری، تولید شود. به‌وسیله یک اسپاتول مسطح متراکم کنید تا مخلوط پودر شده با لبه فنجان نگه‌داری هم‌سطح شود.

۵-۳-۸ به‌منظور دستیابی به یک قرص پایدار، فشار کافی به کار ببرید. مدت زمان کافی اجازه دهید تا فشار تقریباً به ۲۷۶ MPa برسد و به‌مدت حداقل ۵ ثانیه در این فشار نگه‌دارید.

۶-۳-۸ فشار را به‌آرامی آزاد کرده و قرص را از قالب خارج کنید.

هشدار- فشار را به آرامی آزاد کنید تا از آسیب احتمالی به سنجه^۱ فشار جلوگیری شود.

۷-۳-۸ به منظور اطمینان از مسطح و عاری از ترک بودن، سطح قرص را بازرسی کنید. توصیه می‌شود که ضخامت قرص استوانه‌ای شکل ۳ mm تا ۷ mm باشد.

۸-۳-۸ هنگامی که قرص خیلی نازک است، بندهای ۲-۳-۸ تا ۷-۳-۸ را با استفاده از مقدار حدود ۲۰٪ بیش‌تر از مقدار مخلوط پودر شده، تکرار کنید.

۹-۳-۸ سطح بیرونی فنجان نگهداری قرص را با استفاده از یک پارچه یا دستمال تمیز، پاک کنید. در صورتی که قرص نگهداری می‌شود، مهم است که به‌درستی آن را شناسایی و در یک مکان خشک نگهداری کنید.

۱۰-۳-۸ نمونه‌های استفاده‌نشده‌ای که در شرایط فوق آماده و نگهداری شوند، عموماً تا سال‌ها پایدارند. قرص‌های نمونه مرجع را می‌توان روزانه برای تثبیت شرایط دستگاه استفاده کرد. در صورت مشاهده تغییرات بزرگ‌تر از ۳٪ (برای سیلیسیم ۱۰٪) در غلظت‌های محاسبه‌شده برای هر عنصر در یک قرص استفاده‌شده، قرص‌های نمونه مرجع باید مجدداً آماده شوند. اگر انحراف‌ها برطرف نشد، دستگاه را مجدداً کالیبره کنید.

۹ آماده‌سازی دستگاه

۱-۹ به‌منظور نصب اولیه، تثبیت شرایط و آماده‌سازی واحد اسپکتروسکوپی فلئورسانس پرتو ایکس (XRF)^۲، از دستورکارهای سازنده پیروی کنید.

۲-۹ از دستورکارهای سازنده برای تنظیم کنترل و عملیات پیروی کنید.

۳-۹ اندازه‌گیری‌های شدت زمینه و پیک، بعد از آنالیز تمامی نمونه‌های مرجع موردنیاز و بعد از مشخص شدن حساسیت، در مورد زمان شمارش تصمیم گرفته می‌شود. روش پیشنهادشده برای زمان شمارش براساس نمونه‌های مرجع به‌صورت زیر است:

۱-۳-۹ زمان شمارش از رابطه ۱ به‌دست می‌آید:

$$(1) \quad \text{درصد خطای نسبی} = 100 / (T_t)^{1/2} \times 1 / ((R_p)^{1/2} - (R_b)^{1/2})$$

که در آن:

T_t زمان شمارش کل برای پیک و زمینه. T_t را می‌توان مانند تمامی عبارات دیگر، به صورت معلوم یا اندازه‌گیری‌شده، محاسبه کرد؛

R_p نرخ شمارش برای پیک؛

R_b نرخ شمارش برای زمینه است.

۲-۳-۹ تقسیم‌بندی زمان شمارش براساس پیک و زمینه با استفاده از رابطه ۲ تخمین زده می‌شود:

1- Gauge

2- X-ray fluorescence spectroscopy

$$T_p / T_b = (R_p / R_b)^{1/2} \quad (2)$$

که در آن:

T_p زمان شمارش پیک؛

T_b زمان شمارش زمینه؛

R_p و R_b مقادیر استفاده شده برای انعکاس داده‌های شدت یک ماده مرجع استاندارد با غلظت متوسط تا کم است.

۱۰ نمونه‌های مرجع و کالیبراسیون

۱-۱۰ نمونه‌های استفاده شده برای کالیبراسیون

۱-۱-۱۰ نمونه‌های مرجع برای کالیبراسیون را می‌توان خریداری کرده یا در محل آماده کرد.

یادآوری - توصیه شده است که نمونه‌های مرجع استفاده شده برای کالیبراسیون، به وسیله استاندارد ASTM D 1552 برای گوگرد، استاندارد ASTM D 5600 یا استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۳۴۴ برای فلزات، یا با استفاده از دیگر روش‌های دربرگیرنده استانداردها در صنعت مانند اسپکتروفتومتری، تایید شوند.

۱-۱-۲ غلظت‌های نمونه مرجع باید غلظت‌های نمونه‌های تجزیه‌ای را پوشش دهند. حداقل تعداد نمونه‌های مرجع به صورت رابطه ۳ است:

$$(3) \quad \text{تعداد نمونه‌های مرجع} = 3(2 + N)$$

که در آن:

N تعداد تصحیحات محاسبه شده به وسیله برنامه آنالیز رگراسیون است.

۱-۱-۲-۱ استفاده از نمونه‌های مرجع بسیار کم ممکن است به خطوی خارج از محدوده تعریف شده منجر شود که همان گوگرد و وانادیم هستند که می‌توانند به میزان زیادی به هم وابسته باشند.

۲-۱۰ کالیبراسیون

۱-۲-۱۰ داده‌ها را با استفاده از روش انجام آزمون بند ۱۱ جمع‌آوری کنید.

۱-۲-۲ ضرایب تصحیح گوگرد، شیب و عرض از مبدا خط کالیبراسیون به وسیله آنالیز رگراسیون با استفاده از نرم‌افزار اسپکترومتر یا یک مدل مشابه رابطه ۴ به دست می‌آید:

$$(4) \quad C_i = (D_i + E_i R_i)(1 + \alpha_{is} C_s)$$

که در آن:

C_i غلظت عنصر i آنالیت؛

D_i عرض از مبدا منحنی کالیبراسیون برای عنصر i ؛

E_i	شیب منحنی کالیبراسیون برای عنصر i ؛
R_i	مجموع شدت خالص اندازه‌گیری شده برای عنصر i ؛
α_{is}	ضریب تصحیح بین عنصری برای اثر گوگرد بر عنصر i آنالیت؛
C_s	غلظت گوگرد است.

۱۰-۲-۳ یک شیب، یک عرض از مبدا و یک ضریب تصحیح گوگرد، باید برای هر عنصر فلزی محاسبه شود.

۱۰-۲-۴ ضرایب تصحیح گوگرد (α_{is}) را نیز می‌توان از نرم‌افزار ویژه محاسبه کرد.

۱۰-۲-۵ یک قرص پایدار (نمونه پایش‌گر) باید به‌صورت دوره‌ای برای انحراف^۱ دستگاه پایش‌گر استفاده شود. یک تغییر بیش از $\pm 10\%$ در ضریب انحراف، یک تغییر عمده یا مشکلی که در تجهیزات اتفاق افتاده را نشان می‌دهد. ممکن است بررسی‌ها و کالیبراسیون مجدد احتمالی، موردنیاز باشد. ضریب انحراف، d ، برای هر عنصر با استفاده از رابطه ۵ محاسبه می‌شود:

$$d = R_1 / R_n \quad (5)$$

که در آن:

R_1 شدت نمونه پایش‌گر در طول روش کار کالیبراسیون؛
 R_n شدت نمونه پایش‌گر هنگامی که نمونه‌های مجهول اندازه‌گیری می‌شوند.

۱۱ روش انجام آزمون

۱۱-۱ قرص نمونه تجزیه‌ای را به درون نگه‌دارنده نمونه قرار داده و هر دو را داخل اسپکترومتر پرتو ایکس (بند ۷-۹) قرار دهید. از لمس کردن یا کارهایی دیگر که سطح نمونه مسطح را آلوده می‌کند، اجتناب کنید.

۱۱-۲ مسیر نوری را در شرایط خلا قرار دهید.

۱۱-۳ داده‌های شدت را در زاویه‌ها و تحت شرایط نشان‌داده‌شده در جدول ۲ یا جایگزین‌های مناسب، جمع‌آوری کنید.

۱۱-۴ تمایزگذار ارتفاع پالسی را در آشکارساز تناسبی گاز- جریان استفاده کنید.

۱۱-۵ نتایج را به‌وسیله عملیات جمع‌آوری داده و نرم‌افزار محاسبه، برای تولید نتایج تجزیه‌ای به‌وسیله استفاده از رابطه‌های کالیبراسیون بیان شده در بند ۱۰، محاسبه کنید. بنابراین محاسبات در برنامه کامپیوتری، مخفی هستند.

۱۲ دقت و انحراف^۱

۱-۱۲ همان طور که از بررسی آماری نتایج آزمون درون آزمایشگاهی به دست آمده، دقت این استاندارد به صورت زیر است:

جدول ۳- مقادیر تکرارپذیری و تجدیدپذیری

آنالیت	تکرارپذیری	تجدیدپذیری
سدیم	۲۶ قسمت در میلیون	۳۶ قسمت در میلیون
آلومینیم	۸ قسمت در میلیون	۱۱ قسمت در میلیون
سیلیسیم	۴۵ قسمت در میلیون	۶۶ قسمت در میلیون
گوگرد، برحسب درصد	۰٫۱۲٪	۰٫۲۲٪
کلسیم	۹ قسمت در میلیون	۱۱ قسمت در میلیون
تیتانیوم	۲ قسمت در میلیون	۲ قسمت در میلیون
وانادیم	۲۴ قسمت در میلیون	۳۲ قسمت در میلیون
منگنز	۲ قسمت در میلیون	۳ قسمت در میلیون
آهن	۱۹ قسمت در میلیون	۲۸ قسمت در میلیون
نیکل	۱۰ قسمت در میلیون	۱۴ قسمت در میلیون

۱-۱-۱۲ تکرارپذیری

اختلاف بین نتایج آزمون‌های متوالی که توسط یک کاربر با یک دستگاه تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون مشابه که در مدت زمان طولانی و در عملیات عادی و صحیح روش آزمون به دست آمده است. نباید یک مورد از ۲۰ مورد از مقدار ارایه شده در جدول ۳ بیش تر باشد.

۲-۱-۱۲ تجدیدپذیری

اختلاف بین نتایج دو آزمون مستقل و مجزا که توسط کاربرهای متفاوت در آزمایشگاه‌های مختلف روی ماده آزمون مشابه که در مدت زمان طولانی و در عملیات عادی و صحیح روش آزمون به دست آمده است. نباید یک مورد از ۲۰ مورد از مقدار ارایه شده در جدول ۳ بیش تر باشد.

۳-۱-۱۲ انحراف

فقط یک نتیجه از این استاندارد، بیش تر از تجدیدپذیری این استاندارد با مقدار واقعی اختلاف ندارد.

۱۳ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۳ روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛

۲-۱۳ نام آزمایشگاه؛

۳-۱۳ گزارش هر نوع تغییر در روش آزمون؛

۴-۱۳ تاریخ انجام آزمون؛

۵-۱۳ نام و نام خانوادگی آزمون‌گر؛

۱۱-۶ هر گونه عملیاتی که ممکن است بر نتایج اثر گذاشته و در این استاندارد ملی بیان نشده یا به‌طور اختیاری در نظر گرفته می‌شود.