



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۵۷۷

چاپ اول

۱۳۹۴

INSO

20577

1st. Edition

2016

نفت خام - تجزیه چند عنصری با استفاده از
طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده
القایی (ICP-AES) - روش آزمون

**Crude oils – Multielement analysis using
inductively coupled plasma atomic emission
spectrometry- Test method**

ICS: 75.040

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، 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 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 میدهد 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 استانداردهای 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) و سایل سنچش، 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 آنها اعطا و بر عملکرد آنها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و سایل سنچش، 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 Electro technical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrology Legal)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
«نفت خام - تجزیه چند عنصری با استفاده از طیفسنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی
(ICP-AES) - روش آزمون»

رئیس:

پژوهشکده شیمی و پتروشیمی پژوهشگاه استاندارد

عدل نسب، لاله
(دکتری شیمی تجزیه)

دبیر:

شرکت رویان پژوهان سینا

صنعتگر دلشاد، الهام
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

شرکت رویان پژوهان سینا

افتخاری دافچاهی، سمیه
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

آزمایشگاه پیرایه زیست قزوین

بیگدلی، داوود
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

پژوهشکده شیمی و پتروشیمی پژوهشگاه استاندارد

بیگلری، حسن
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

شرکت بندر آبادان ده هزار

حسینی، مجتبی
(کارشناس ارشد شیمی آلی)

اداره کل استاندارد استان همدان

ردائی، احسان
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

پالایشگاه نفت پارس

شیخ علیزاده، کاملیا
(کارشناس شیمی)

شرکت پالایش الموت آبادان

صیافی، سید محمد
(کارشناس شیمی)

شرکت پتروپالایش کاسیان

قصابانی، مژگان
(کارشناس شیمی)

دانشگاه بوعلی سینا همدان

هاشمی، مهدی
(دکتری شیمی تجزیه)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
۵	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۳	۲ مراجع الزامی
۴	۳ اصطلاحات و تعاریف
۵	۴ اصول آزمون
۶	۵ تداخلات
۷	۶ وسایل
۹	۷ مواد و/یا واکنشگرها
۱۰	۸ نمونه‌برداری
۱۰	۹ آماده‌سازی دستگاه
۱۱	۱۰ کالیبراسیون
۱۲	۱۱ جابه‌جایی نمونه
۱۳	۱۲ آماده‌سازی آزمون و استانداردها
۱۳	۱۳ روش انجام آزمون
۱۴	۱۴ محاسبات
۱۵	۱۵ کنترل کیفیت
۱۵	۱۶ گزارش آزمون
۱۵	۱۷ دقت و اریبی
۱۷	پیوست الف (اطلاعاتی) بیان کنترل کیفیت کلی برای روش‌های آزمون D02
۱۸	پیوست ب (اطلاعاتی) راهنمای تجزیه‌کننده
۲۱	پیوست پ (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد " نفت خام - تجزیه چند عنصری با استفاده از طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES) - روش آزمون " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت رویان پژوهان سینا تهیه و تدوین شده و در شصت و پنجمین اجلاس هیئت کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۴/۱۱/۱۹ 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 تجدیدنظر 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 تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

ASTM D7691: 2011 (e1), Standard test method for multielement analysis of crude oils using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

اغلب عناصر ناچیزی که در نفت خام تعیین می‌شوند نیکل و وانادیوم می‌باشند که به طور معمول دارای بیشترین فراوانی هستند. با این حال، در حدود ۴۵ عنصر در نفت خام گزارش شده است. اطلاع از مقدار عناصر ناچیز در نفت خام به دلیل آنکه می‌توانند اثر معکوسی بر پالایش نفت و کیفیت فرآورده داشته باشند بسیار مهم است. این اثرات می‌توانند شامل مسمومیت کاتالیزور در پالایشگاه و نشر اتمسفری بیش از حد در اثر احتراق سوخت باشند. عناصری مانند آهن، آرسنیک و سرب، سموم کاتالیزور می‌باشند. ترکیبات وانادیوم می‌توانند منجر به آسیب دیرگدازها در کوره‌ها می‌شوند و ترکیبات سدیم سبب ایجاد ذوب سطحی بر روی آجر مجمر^۱ می‌شود. برخی از ترکیبات آلی فلزی فرار هستند و در هنگام سوختن می‌توانند منجر به آلودگی باقیمانده‌های تقطیر و کاهش در ثبات یا اختلال در عملکرد تجهیزات شوند. در این استاندارد ارزش نفت خام را می‌توان توسط غلظت‌های نیکل، وانادیم و آهن تعیین کرد. طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES) تکنیکی است که به طور گسترده در صنعت نفت استفاده می‌شود. مزایای این روش بیش از طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) می‌باشد. از جمله مزایای این روش حساسیت بیشتر، آزادی حاصل از تداخلات مولکولی، محدوده دینامیکی گسترده و قابلیت‌های چند عنصری است (به استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۷۶۰ مراجعه کنید).

نفت خام - تجزیه چند عنصری با استفاده از طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES)^۱ - روش آزمون

هشدار - در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی نوشته نشده است. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری اقدامات 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، تعیین روشی برای اندازه‌گیری چندین عنصر (شامل آهن، نیکل، گوگرد و وانادیم) در نفت خام است.

۲-۱ برای تجزیه هر عنصر در طول موج‌های زیر ۱۹۰ nm، مسیر نوری خلاء یا گاز بی‌اثر مورد نیاز می‌باشد.

۳-۱ تجزیه برای عناصری از قبیل آرسنیک، سلنیم یا گوگرد در کل نفت خام با این روش به دلیل وجود ترکیبات فرار این عناصر در نفت خام مشکل می‌باشد، اما این روش برای نمونه‌های باقیمانده کاربرد دارد.

۴-۱ به دلیل وجود ذرات ریز در نمونه‌های نفت خام، در صورتی که این ذرات در حلال‌های آلی مورد استفاده حل نشوند یا اگر در مه‌پاش اسپری نشوند، کم شدن مقدار عناصر به ویژه برای آهن و سدیم به دست می‌آید. در صورتی که عناصر همراه با آب باشند، کم شدن مقدار عناصر در هنگام رقیق شدن با حلال نیز می‌تواند رخ دهد.

۱-۴-۱ به طور جایگزین، در چنین مواردی می‌توان از استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۴۵۲ شامل تجزیه مرطوب نمونه نفت و اندازه‌گیری با دستگاه ICP-AES برای نیکل، وانادیم و آهن یا استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۷۸۵ با استفاده از تجزیه اسید مرطوب و تعیین وانادیوم، نیکل، آهن، سدیم با طیف‌سنجی جذب اتمی استفاده کرد.

۲-۴-۱ با استفاده از برنامه‌های کنترل بین آزمایشگاهی ASTM (ILCP)^۲ بر روی داده‌های نفت خام تا کنون مشخص نشده است که تکنیک‌های رقیق‌سازی حلال آلی لزوماً نتایج کمتری از نتایج به دست آمده با تکنیک‌های تجزیه اسیدی را بدهند.

۳-۴-۱ همچنین در مورد سیلیسیم، صرف‌نظر از اینکه رقیق‌سازی آلی یا تجزیه اسیدی استفاده شده باشد، ممکن است نتایج کمتری به دست آید. سیلیسیم در افزودنی‌های میدان نفتی وجود دارد و خاکسترسازی را کاهش می‌دهد. سیلیکات‌ها باقی می‌مانند، مگر آنکه هیدروفلوئوریک اسید یا ذوب قلیایی برای انحلال نمونه استفاده شود.

1- Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

2- Interlaboratory Crosscheck Programs

۵-۱ در این روش آزمون از فلزات محلول در نفت برای کالیبراسیون استفاده شده است و جهت تعیین کمی ذرات نامحلول استفاده نمی‌شود. نتایج تجزیه‌ای، به اندازه ذرات وابسته می‌باشد و برای ذرات بزرگ‌تر از چند میکرومتر ممکن است نتایج کمتری به دست آید.

۶-۱ دقت بیان شده در بند ۱۷، گستره‌های غلظتی در مطالعه بین آزمایشگاهی را پوشش می‌دهد. با این حال، غلظت‌های پایین‌تر و به ویژه بالاتر را می‌توان با این روش آزمون تعیین نمود. محدوده غلظت‌های پایین به حساسیت دستگاه ICP و ضریب رقت مورد استفاده وابسته است. محدوده غلظت‌های بالا به وسیله فرآورده‌ای با غلظت بیشینه که با منحنی کالیبراسیون و ضریب رقت نمونه مشخص شده است، تعیین می‌شود.

۷-۱ عناصر موجود در غلظت‌های بالاتر از حد بالایی منحنی‌های کالیبراسیون را می‌توان با رقیق‌سازی مناسب بیشتر و بدون کاهش دقت تعیین کرد.

۸-۱ به طور کلی بر اساس این مطالعه بین آزمایشگاهی (به بند ۱-۱۷ مراجعه کنید)، شناسایی عناصر ناچیز در نفت خام را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد:

۱-۸-۱ سطوح عنصری که برای تشخیص معتبر به وسیله ICP-AES بسیار کم هستند و از این رو نمی‌توانند تعیین شوند، عبارتند از: آلومینیوم، باریوم، سرب، منیزیم، منگنز و سیلیسیم.

۲-۸-۱ عناصری که فقط در سطح تشخیص روش ICP-AES هستند و از این رو نمی‌توانند با قابلیت اطمینان بالایی تعیین شوند، عبارتند از: بور، کلسیم، کروم، مس، مولیبدن، فسفر، پتاسیم، سدیم و روی. تعیین این عناصر ممکن است به عنوان نیمه کمی در نظر گرفته شود.

۳-۸-۱ عناصری که در سطوح بالاتری از غلظت هستند و می‌توانند با دقت خوب تعیین شوند، عبارتند از: آهن، نیکل، گوگرد و وانادیم.

۹-۱ حدود تشخیص برای عناصر با این روش آزمون تعیین نشده است. این اطلاعات باید به عنوان دلیلی مبنی بر آنکه عناصری بالاتر از حدود تشخیص به دست آمده توسط دستگاه‌های ICP-AES موجود نمی‌باشند، به کار گرفته شود.

جدول ۱- حد تشخیص برای عناصر

عنصر	mg/kg
آلومینیوم	۱
باریم	۰٫۲
بور	۱
کلسیم	۰٫۱
کروم	۰٫۱
مس	۰٫۱
سرب	۱٫۴

۱	منیزیم
۰/۱	منگنز
۰/۲	مولیبدن
۱	فسفر
۰/۵	پتاسیم
۴	سیلیسیم
۰/۵	روی

۱-۱۰ این روش آزمون همه عناصر را به صورت همزمان تعیین می‌کند و جایگزینی ساده‌تر نسبت به روش‌های ارائه شده در استانداردهای ملی ایران شماره ۱۶۴۷۲، ۱۴۴۵۲ و ۱۲۷۸۵ می‌باشد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن 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، روش‌های نمونه‌برداری دستی از مواد و فرآورده‌های نفتی
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۷۸۵، نفت خام و باقیمانده سوخت‌ها - اندازه‌گیری نیکل، وانادیوم، آهن و سدیم به روش طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای
- ۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۴۵۲، نفت خام و سوخت‌های باقی‌مانده - تعیین نیکل - وانادیوم و آهن به روش طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی - روش آزمون
- ۴-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۶۴۷۲، مواد نفتی سوختی - تعیین آلومینیوم و سیلیسیم به وسیله طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی و طیف‌سنجی جذب اتمی - روش آزمون
- ۵-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۷۶۰، فرآورده‌های نفتی و روان‌کننده‌ها - بهینه‌سازی، کالیبراسیون و معتبرسازی روش طیف‌سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی جهت تجزیه عنصری - آیین کار
- ۶-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱، آماده‌سازی مخلوط‌های مایع برای استفاده به عنوان استانداردهای تجزیه‌ای - آیین کار

2-5 ASTM C1109, Practice for Analysis of Aqueous Leachates from Nuclear Waste Materials Using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

- 2-6 ASTM D1552, Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
- 2-7 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)
- 2-8 ASTM D5854, Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products
- 2-9 ASTM D6792, Practice for Quality System in Petroleum Products and Lubricants Testing Laboratories
- 2-10 ASTM E135, Terminology Relating to Analytical Chemistry for Metals, Ores, and Related Materials

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، علاوه بر اصطلاحات و تعاریف استاندارد ASTM E135، اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود.

۱-۳

گونه مورد آزمون^۱

عنصری که غلظت آن تعیین می‌شود.

۲-۳

مه‌پاش نوع بابینگتون^۲

وسيله‌ای که در آن آئروسول با عبور مایع بر روی سطح دارای دهانه‌ای که در آن گاز با سرعت بالا جریان می‌یابد، ایجاد می‌شود.

۳-۳

کالیبراسیون

فرایندی که در آن نسبت بین شدت سیگنال و غلظت عنصری برای تجزیه یک عنصر مشخص، تعیین می‌شود.

۴-۳

منحنی کالیبراسیون

با استفاده از داده‌های به دست آمده با انجام اندازه‌گیری بر روی استانداردها، شدت سیگنال در مقابل غلظت عنصری، رسم می‌شود.

1- Analyte

2- Babington-type nebulizer

۵-۳

حد تشخیص

غلظتی از گونه مورد آزمون که شدت سیگنال آن چندین برابر (به طور معمول، ۲ برابر) انحراف استاندارد شدت زمینه در طول موج اندازه‌گیری می‌باشد.

۶-۳

پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

تخلیه الکتریکی در دمای بالا که در اثر عبور یک گاز قابل یونش از داخل یک میدان مغناطیسی ایجاد شده به وسیله سیم‌پیچ بسامد رادیویی پیچیده شده حول لوله گاز ایجاد می‌شود.

۷-۳

گستره پاسخ خطی

گستره غلظت عنصری در دقت این روش آزمون که در آن منحنی کالیبراسیون یک خط مستقیم است.

۸-۳

پایش^۱ طول موج

تکنیکی است که در آن طول موجی تعیین می‌شود که شدت سیگنال اندازه‌گیری شده برای گونه مورد آزمون خاص، بیشینه است.

۹-۳

بسامد رادیویی (RF)^۲

محدوده فرکانسی بین محدوده‌های صوتی و مادون قرمز (۳ GHz تا ۳۰۰ GHz).

۴ اصول آزمون

این روش آزمون برای هر نمونه معمولاً چند دقیقه طول می‌کشد. بخشی از وزن نفت خام به طور کامل همگن شده، تا ده برابر وزنی با مخلوط زایلن، نفت سفید یا دیگر حلال مناسب رقیق می‌شود. استانداردهای کالیبراسیون نیز به همان صورت آماده می‌شوند. جهت جبران تغییرات در بازده ورود آزمون، استاندارد داخلی به محلول‌ها اضافه می‌شود. محلول‌ها توسط یک پمپ پریستالیتیک به دستگاه ICP وارد می‌شوند. با مقایسه شدت نشر عناصر در آزمون با شدت‌های نشر اندازه‌گیری شده از استانداردها، غلظت عناصر آزمون محاسبه می‌شود.

1- Profiling
2- Radio frequency

۱-۵ تداخلات طیفی، در صورت استفاده از خطوط طیفی ذکر شده در جدول ۲، هیچ‌گونه تداخل طیفی شناخته شده‌ای بین عناصر قابل اندازه‌گیری این روش آزمون به وجود نخواهد آمد. در صورتی که تداخل طیفی ناشی از تداخل دیگر عناصر یا انتخاب خطوط طیفی دیگر وجود داشته باشد، می‌توان با استفاده از روش ارائه شده در استاندارد ASTM D5185 تداخل را تصحیح کرد.

۲-۵ تمام تداخلات طیفی مورد انتظار از عناصر ذکر شده در جدول ۲ را بررسی کنید. دستورالعمل سازنده برای دستگاه را به منظور به دست آوردن و اعمال ضرایب تصحیح برای جبران اثر تداخلات دنبال کنید. برای اعمال تصحیح تداخلات، تمام غلظت‌ها باید در گستره پاسخ خطی ایجاد شده هر یک از عناصر ذکر شده در جدول ۲ باشند.

هشدار- پایش صحیح طول‌موج برای نشان دادن تداخلات طیفی ناشی از غلظت‌های بالای برخی از عناصر بر روی خطوط طیفی مورد استفاده برای تعیین فلزات ناچیز مهم می‌باشد.

۱-۲-۵ معمولاً با انتخاب هوشمندانه طول‌موج‌های تجزیه‌ای می‌توان از تداخلات طیفی اجتناب نمود. هنگامی که تداخلات طیفی قابل چشم‌پوشی نباشد، توصیه می‌شود تصحیحات لازم را با استفاده از نرم‌افزارهای رایانه‌ای عرضه شده توسط تولیدکننده دستگاه یا از روش‌های تجربی شرح داده شده در زیر انجام دهید. جزئیات روش تجربی در استاندارد ASTM C1109 و [۱] ارائه شده است. هنگامی که امکان تعیین خطوط تجزیه‌ای و تداخلات به طور تکرارپذیر و دقیق وجود نداشته باشد، روش تصحیح تجربی نمی‌تواند با سامانه‌های طیف‌سنجی پایشی^۱ استفاده شود. یک کاربر با هر سامانه‌ای که کار می‌کند، باید احتمال حضور عناصر غیرقابل انتظار جهت تولید خطوط طیفی مزاحم را بدهد.

۲-۲-۵ در روش تجربی تصحیح تداخلات طیفی، از فاکتورهای تصحیح تداخلات استفاده می‌شود. این فاکتورها با تجزیه تک‌عنصری، محلول‌های با خلوص بالا تحت شرایط مشابه استفاده شده برای آزمون تعیین می‌شوند. با اینکه شرایط پلاسما می‌تواند به طور صحیح به صورت روزانه یا برای یک دوره تکرار شود، فاکتور تصحیح تداخلات که تاثیر مشخصی بر نتایج به دست آمده خواهد گذاشت، باید در هنگام تجزیه آزمون، مجدد تعیین شود.

۳-۲-۵ در صورتی که تصحیح زمینه پیک برای عنصر i ، ایجاد نشده باشد، فاکتورهای تصحیح تداخلات می‌توانند منفی باشند. هنگامی که یک خط تداخل‌کننده در طول موج تصحیح زمینه به غیر از طول موج پیک ایجاد شوند، منجر به ایجاد فاکتور تصحیح K_{ia} منفی می‌شود.

۳-۵ اثرات گرانیروی، تفاوت در گرانیروی محلول‌های آزمون و محلول‌های استاندارد می‌تواند منجر به تفاوت در سرعت کشیده شدن نمونه شود. این تفاوت‌ها می‌توانند اثر معکوسی بر روی درستی تجزیه داشته باشند. این اثرات را می‌توان با استفاده از پمپ پریستالتیک جهت تحویل محلول‌ها به مه‌پاش یا با استفاده از

استاندارد داخلی، یا هر دو کاهش داد. هنگام مواجهه با اثرات گرانبوی شدید، آزمون و استاندارد را به جای ده برابر، ۲۰ برابر، با حفظ همان غلظت استاندارد داخلی رقیق کنید (به جدول ۳ مراجعه کنید).

۴-۵ ذرات معلق، ذرات معلق می‌توانند سبب انسداد مه‌پاش شده از این رو تاثیر نامطلوبی بر صحت نتایج می‌گذارند. جهت به حداقل رساندن این اثر می‌توان از مه‌پاش باینگتون استفاده کرد. همچنین سامانه ورود آزمون انتقال ذرات محدود کرده و پلاسما اتمی کردن ذرات را به صورت ناقص انجام داده و در نتیجه آن نتایجی کمتر از مقدار مورد نظر به دست خواهد آمد.

۶ وسایل

۱-۶ ترازوی تجزیه‌ای، با قابلیت توزین 0.1001 g یا 0.0001 g با ظرفیت کافی برای توزین محلول‌های آماده شده.

۲-۶ طیف‌سنج نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی، با پایش ترتیبی یا همزمانی، مجهز به مشعل کوارتز ICP و مولد RF جهت تشکیل پلاسما پایدار مناسب. طول موج‌های پیشنهادی برای تعیین عناصر در نفت خام در جدول ۲ ارائه شده است. برای تجزیه گوگرد، طیف‌سنج باید دارای قابلیت عملکرد در طول موج کمتر از 180 nm باشد.

۳-۶ مه‌پاش‌کننده، مه‌پاش‌کننده high-solids نوع باینگتون به طور اکید توصیه می‌شود. این نوع مه‌پاش، امکان گرفتگی و مسدود شدن را کاهش می‌دهد و اثرات آئروسول را به حداقل می‌رساند.

۴-۶ پمپ پریستالتیک، پمپ پریستالتیک به طور اکید برای برقراری یک جریان ثابت از محلول پیشنهاد می‌شود. سرعت پمپ کردن باید در گستره 0.5 ml/min تا 3 ml/min باشد. لوله‌های پمپ باید حداقل ۶ ساعت در معرض حلال رقیق‌کننده مقاوم باشند. لوله‌های ویتون^۱ برای حلال‌های هیدروکربنی و لوله‌های پلی‌ونیل کلرید برای متیل ایزوبوتیل کتون استفاده می‌شوند.

۵-۶ توزیع‌کننده حلال (اختیاری)، توزیع‌کننده حلال کالیبره شده برای رساندن رقیق‌کننده به وزن موردنیاز مفید خواهد بود.

۶-۶ ظرف محلول آزمون، با اندازه مناسب، شیشه‌ای یا ویال‌های پلاستیکی یا بطری‌های با درپوش پیچی.

۷-۶ همگن‌کننده فراصوتی (اختیاری)، همگن‌کننده فراصوتی از نوع حمام یا پروب را می‌توان جهت همگن کردن نمونه به کار برد.

۸-۶ همزن چرخشی (اختیاری)، از همزن چرخشی نمونه می‌توان به جای همگن‌کننده فراصوتی استفاده کرد.

۹-۶ همگن‌کننده با سرعت بالا (اختیاری)

1- Viton tubing

جدول ۲- عناصر تعیین شده و طول موج های پیشنهادی

عناصر	طول موج، nm
آلومینیوم	۲۳۷,۰۱، ۳۰۹,۲۷۱، ۳۹۶,۱۵۳، ۳۰۸,۲۱۵
باریم	۴۹۳,۴۱۰، ۴۵۵,۴۰۳، ۲۳۳,۵۳
بور	۲۴۹,۶۸، ۱۸۲,۵۹، ۲۴۹,۷۷۳
کلسیم	۴۲۲,۶۷، ۳۶۴,۴۴، ۳۱۷,۹۳۳، ۳۱۵,۸۸۷
کروم	۲۸۳,۵۶۳، ۲۹۸,۹۲، ۲۶۷,۷۱۶، ۲۰۵,۵۵۲
مس	۲۱۹,۲۲۶، ۳۲۴,۷۵۴
آهن	۲۵۹,۸۳۷، ۲۷۱,۴۴، ۲۳۸,۲۰۴، ۲۵۹,۹۴
سرب	۲۸۳,۳۰۶، ۲۲۴,۶۸۸، ۲۲۰,۳۵۳
منیزیم	۲۹۳,۶۵، ۲۸۵,۲۱، ۲۷۹,۵۵۳، ۲۷۹,۰۷۹
منگنز	۲۹۴,۹۲، ۲۹۳,۹۳، ۲۹۳,۳۱، ۲۵۷,۶۱
مولیبدن	۲۰۳,۸۴۴، ۲۰۴,۵۹۸، ۲۸۱,۶۱۶، ۲۰۲,۰۳
نیکل	۳۴۱,۴۷۶، ۲۲۱,۶۴۸، ۲۲۷,۰۲، ۲۳۱,۶۰۴
فسفر	۲۵۳,۴۰، ۲۱۴,۹۱۴، ۱۷۸,۱۷۷، ۲۸۹,۵۱
پتاسیم	۷۶۹,۸۹۶، ۷۶۶,۴۹۱
سدیم	۵۸۹,۵۹۲، ۵۸۹,۳، ۳۳۰,۲۹، ۵۸۸,۹۹۵
سیلیسیم	۲۸۲,۸۵۱، ۲۱۲,۴۱۲، ۲۵۱,۶۱۱، ۲۸۸,۱۵۹
گوگرد	۱۸۲,۶۲، ۱۸۲,۰۴، ۱۸۰,۷۳۱
وانادیم	۳۱۱,۰۷، ۳۱۰,۲۳، ۳۰۹,۳۱، ۲۹۲,۴۰۳
روی	۲۰۲,۴۸، ۴۸۱,۰۵، ۳۳۴,۵۸، ۲۱۳,۸۵۶، ۲۰۶,۲۰۹، ۲۰۲,۵۵۱

جدول ۳- استانداردهای داخلی پیشنهادی

عناصر	غلظت، mg/kg	طول موج، nm ^{الف}
کادمیم	۱۰	۲۱۴,۴۳۸، ۲۲۸,۸۰۲، ۲۲۶,۵۰۲
کبالت	۱۰	۲۳۷,۶۶۲، ۲۳۸,۸۹۲، ۲۲۸,۶۱۶
لانتانیم	۱۰	۳۷۹,۰۸، ۳۷۹,۴۸
اسکاندیم	۱۰	۳۵۷,۲۵۳، ۳۶۱,۳۸۴، ۲۵۵,۲۳۷
ایتیریم	۱۰	۳۶۰,۰۷۳، ۳۲۴,۲۲۸، ۳۷۱,۰۳۰
الف طول موجها فقط به صورت پیشنهادی می باشد و بیان کننده همه انتخابهای ممکن نمی باشد.		

۷ مواد و/یا واکنشگرها

۷-۱ خلوص واکنشگرها، در طول تجزیه، فقط از واکنشگرهایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده کنید، مگر اینکه نوع دیگری مشخص شده باشد. موادی با خلوص دیگر نیز ممکن است استفاده شوند، مشروط بر آنکه ابتدا معلوم شود که این مواد دارای خلوص کافی هستند تا کاربرد آن‌ها، بدون کاهش صحت اندازه‌گیری‌ها مجاز گردد.

۷-۲ استاندارد داخلی، برای استانداردسازی داخلی، کلسیم، کبالت، لانتانیم، اسکاندیم، ایتیریم (یا دیگر فلزات مناسب) قابل حل در نفت استفاده می‌شوند.

۷-۳ استانداردهای آلی - فلزی، استانداردهای چندعنصری شامل ۰/۰۵۰۰ درصد جرمی از هر عنصر را می‌توان از غلظت‌های مجزا تهیه نمود. در استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱ روش‌هایی برای آماده‌سازی مخلوط‌های مایع چندعنصری ارائه شده است. هنگام تهیه استانداردهای چندعنصری باید از اختلاط کافی اطمینان حاصل نمود. یک حمام فراصوت پیشنهاد می‌گردد. غلظت‌های استاندارد چندعنصری شامل ۰/۰۵۰۰ درصد جرمی از هر عنصر رضایتبخش می‌باشد.

هشدار- برخی استانداردها به صورت تجاری در دسترس می‌باشند که از سولفونات‌های فلزی تهیه شده و بنابراین حاوی گوگرد می‌باشند. برای تعیین‌های گوگرد، یک استاندارد گوگرد جداگانه موردنیاز می‌باشد.

۷-۳-۱ برای پوشش دادن همه عناصر، بیش از یک استاندارد چندعنصری موردنیاز می‌باشد و کاربر این استاندارد می‌تواند ترکیبی از عناصر و غلظت‌های آن‌ها را در استانداردهای چندعنصری انتخاب کند. انتخاب غلظت‌هایی معادل با غلظت‌های موجود در نفت خام مفید می‌باشد، با این حال ضروری است غلظت‌هایی انتخاب شوند که شدت‌های نشر اندازه‌گیری شده با استانداردهای کاری به دقت قابل اندازه‌گیری باشد (شدت نشر، به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از نشر زمینه باشد) و این استانداردها ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون را نشان می‌دهند. اغلب تولیدکنندگان دستگاه‌ها، راهنمای تعیین گستره خطی را نیز ارائه می‌کنند.

۷-۴ استاندارد گوگرد، جهت استفاده از سولفونات‌های فلزی به عنوان استاندارد گوگرد، سولفونات را با روش ارائه شده در استاندارد ASTM D 1552 تجزیه کنید. به صورت جایگزین، می‌توان استاندارد گوگرد را با رقیق‌سازی NIST SRM 1622 در وایت اویل^۱ تهیه کرد. در صورتی که مقدار گوگرد تعیین شده باشد، ترکیب استاندارد داخلی نباید حاوی گوگرد باشد. از نفت‌تات فلزی یا دیگر ترکیبات مشابه به جای سولفونات‌های فلزی استفاده کنید. روغن‌های بدون سولفونات‌های بر پایه استانداردهای گوگرد نیز به صورت تجاری در دسترس بوده و می‌توان از آن استفاده نمود.

۷-۵ حلال رقیق‌سازی، یک حلال عاری از گونه‌های موردآزمون و با قابلیت انحلال کامل همه استانداردها و نمونه‌ها می‌باشد. از مخلوط زایلن، نفت سفید، تولوئن و اورتو زایلن به طور موفقیت‌آمیزی به عنوان حلال‌های رقیق‌سازی در مطالعات بین آزمایشگاهی استفاده شده است.

1- White oil

۸ نمونه برداری

۱-۸ هدف از نمونه برداری، به دست آوردن نمونه‌ای است که بیانگر نمونه واقعی برای تجزیه باشد. حفظ یکپارچگی ترکیب نمونه‌ها از زمان جمع‌آوری تا تجزیه آنها باید مورد توجه قرار گیرد. روش‌های نمونه برداری نباید هیچگونه آلودگی‌هایی را به نمونه وارد کنند و/یا ترکیب نمونه را به نحوی که نتایج آزمون را تحت تاثیر قرار دهد، تغییر دهد.

۲-۸ به استانداردهای ملی ایران شماره ۴۱۸۹ و ASTM D4177 برای نمونه برداری دستی و خودکار فرآورده‌های نفتی مراجعه کنید. نمونه برداری نفت خام مواد ممکن است دارای ترکیب سنگین از قبیل آب آزاد باشند که تمایل دارند از ترکیب اصلی جدا شوند. استاندارد ASTM D5854 راهنمایی را برای انتخاب ظروف مناسب برای نمونه‌های نفت خام برای تجزیه‌های مختلف ارائه می‌کند.

۹ آماده سازی دستگاه

۱-۹ دستگاه، تفاوت‌های طراحی بین دستگاه‌ها، منابع برانگیختگی ICP و طول موج‌های تجزیه‌ای انتخاب شده متفاوت برای طیف‌سنج‌های مجزا، بحث در مورد جزئیات شرایط کار با دستگاه‌ها را امکان پذیر می‌سازد. در مورد استفاده از دستگاه‌های با حلال‌های آلی، به دستورالعمل سازنده مراجعه کنید. دستگاه را برای استفاده از حلال رقیق سازی انتخابی خاص آماده کنید.

۲-۹ پمپ پریستالتیک، قبل از استفاده از پمپ پریستالتیک، لوله‌های پمپ را بازرسی کرده و در صورت نیاز تعویض کنید. قبل از شروع آزمون در هر روز، سرعت دریافت محلول را بررسی نموده و آن را در سرعت مطلوب تنظیم نمایید.

۳-۹ منبع برانگیختگی ICP، منبع پلازما را حداقل ۳۰ دقیقه قبل از اجرای آزمون روشن کنید. در طول مدت زمان گرم شدن، حلال رقیق کننده را مه‌پاش کنید. مشعل را در مورد تشکیل کربن در طی مدت گرم شدن بررسی کنید و در صورت تشکیل کربن، سریعاً مشعل را تعویض نموده و از دفترچه راهنمای دستگاه برای حل مشکل استفاده کنید.

یادآوری ۱- برخی تولیدکنندگان، مدت زمان دوره گرم کردن بیشتری را جهت کاهش تغییرات در شیب‌های منحنی کالیبراسیون پیشنهاد می‌کنند.

یادآوری ۲- کربن جمع شده بر لوله تزریق کننده مشعل را می‌توان با استفاده از گاز مه‌پاش کننده حاوی ۱٪ اکسیژن در آرگون برطرف نمود.

یادآوری ۳- به طور معمول، کربن تشکیل شده را می‌توان بسته به تجمع در لوله با زیاد کردن سرعت جریان آرگون یا کم کردن مشعل، یا هر دو به حداقل رساند.

۴-۹ پایش طول موج، اجرای هرگونه پایش طول موج که برای عملکرد عادی دستگاه مشخص شده است.

۵-۹ پارامترهای عملیاتی، جهت تعیین عناصر مورد نظر پارامترهای عملیاتی مناسب دستگاه را اختصاص دهید. این پارامترها شامل عنصر، طول موج، نقاط تصحیح زمینه (اختیاری)، عوامل تصحیح داخل عنصری (اختیاری)، زمان جمع‌آوری و تصحیح استاندارد داخلی (اختیاری) می‌باشند. جمع‌آوری چندگانه برای هر اندازه‌گیری موردنیاز می‌باشد و زمان جمع‌آوری به طور نوعی ۱۰ ثانیه است.

۱۰ کالیبراسیون

۱-۱۰ گستره خطی را برای دستگاه مورد استفاده ایجاد کنید. این گستره خطی را با اجرای استانداردهای میانی بین شاهد و استاندارد کاری و با اجرای استانداردهای حاوی غلظت‌های بزرگ‌تر از استاندارد کاری انجام دهید. تجزیه محلول‌های آزمون را در گستره خطی پاسخ انجام دهید. گستره خطی را با پارامترهای دستگاهی (توان، سرعت‌های جریان گاز، نوع مه‌پاش‌کننده، سرعت‌های جریان مه‌پاش‌کننده و غیره) تعیین کنید. این احتمال وجود دارد که این امر بیش از یک‌بار برای هر دستگاه نیاز داشته باشد. ضریب همبستگی باید بزرگ‌تر از ۰٫۹۹۵ باشد.

۲-۱۰ استاندارد کاری، در ابتدای تجزیه هر بچ آزمون، کالیبراسیون دو نقطه‌ای شامل شاهد و استاندارد کاری را انجام دهید. در صورتی که هر عنصر در کالیبراسیون باشد، از یک استاندارد کنترلی جهت تعیین استفاده کنید. هنگامی که نتایج به دست آمده با استاندارد کنترلی در ۵٪ غلظت‌های مورد انتظار برای همه عناصر باشد، فرایند را با تجزیه آزمون ادامه دهید. در غیر این صورت، تنظیمات موردنیاز دستگاه را انجام داده و کالیبراسیون را تکرار کنید. این فرایند را با استاندارد کنترلی برای هر ۵ نمونه تکرار کنید.

۳-۱۰ استاندارد کاری و استاندارد داخلی، دستگاه را مطابق با بند ۱۰-۲ کالیبره کنید و نسبت شدت را برای هر عنصر با استفاده از معادله زیر محاسبه کنید:

$$I(\text{Re}) = (I(e) - I(\text{Be})) / I(is) \quad (1)$$

که در آن:

$I(\text{Re})$ نسبت شدت برای هر عنصر؛

$I(e)$ شدت برای عنصر؛

$I(\text{Be})$ شدت شاهد برای عنصر؛

$I(is)$ شدت عنصر استاندارد داخلی.

۱-۳-۱۰ پارامترهای کالیبراسیون را از نسبت‌های شدت محاسبه کنید. در اغلب دستگاه‌های ICP AES جدید، نرم‌افزار کامپیوتری ارائه شده توسط تولیدکننده این محاسبات را انجام می‌دهند.

۴-۱۰ استاندارد کردن داخلی

۱-۴-۱۰ در روش استاندارد داخلی، هر محلول آزمون دارای غلظت یکسان (یا یک غلظت معلوم) از یک عنصر استاندارد داخلی که در آزمون اصلی وجود ندارد، می‌باشد. تغییرات آزمون به آزمون در شدت نشر

عنصر استاندارد داخلی جهت تصحیح تغییرات در بازده ورود آزمون استفاده می‌شود که به خواص فیزیکی آزمون بستگی دارد.

۱۰-۴-۲ استاندارد داخلی به طور معمول با حلال رقیق‌سازی ترکیب می‌شود. تنظیم و تصحیح استاندارد داخلی به یکی از دو روش متفاوت زیر انجام می‌گیرد.

۱۰-۴-۲-۱ منحنی‌های کالیبراسیون بر اساس اندازه‌گیری شدت هر گونه مورد آزمون بر شدت اندازه‌گیری شده استاندارد داخلی هر واحد غلظت عنصر استاندارد داخلی است. غلظت‌ها را برای هر گونه مورد آزمون در محلول آزمون به طور مستقیم از این منحنی‌های کالیبراسیون خوانده می‌شود.

۱۰-۴-۲-۲ برای هر گونه مورد آزمون و عنصر استاندارد داخلی، منحنی‌های کالیبراسیون بر اساس شدت‌های اندازه‌گیری شده می‌باشند. غلظت‌های تصحیح نشده برای هر گونه مورد آزمون در محلول آزمون از منحنی‌های کالیبراسیون خوانده می‌شود. غلظت‌های تصحیح شده مورد آزمون را با ضرب کردن غلظت‌های تصحیح نشده که با تجزیه تعیین می‌شود، محاسبه کنید.

۱۰-۴-۳ محلول استاندارد داخلی، مقدار 2 g تا 4 g از 0.500 درصد جرمی کادمیم، کبالت، اسکاندیم یا ایتیریم (یا هر فلز مناسب دیگر) از غلظت‌های آلی فلزی را در یک بالن حجمی یک لیتری وزن کنید و با حلال رقیق‌کننده به حجم یک لیتر برسانید. این محلول‌ها را به صورت تازه و حداقل به صورت هفتگی آماده کنید. سپس این محلول‌ها را به ظروف توزیع‌کننده حلال منتقل کنید. پایداری این محلول‌ها را بررسی کنید. غلظت عنصر استاندارد داخلی با غلظت مشخص 1a مورد نیاز نمی‌باشد. با این حال، غلظت عنصر استاندارد داخلی در محلول آزمون باید حداقل 100 برابر حدتشخیص آن باشد. غلظت در گستره 10 mg/kg تا 20 mg/kg می‌باشد. این امر مستلزم آن است که یک قسمت از نمونه تا 10 برابر با محلول استاندارد داخلی رقیق شود.

یادآوری - این روش آزمون، مشخص می‌کند که استاندارد داخلی با حلال رقیق‌کننده ترکیب شده است زیرا این تکنیک متداول بوده و هنگام آماده‌سازی بسیاری از نمونه‌ها موثر بوده است. با این حال، استاندارد داخلی را می‌توان به صورت جداگانه از حلال رقیق‌سازی، تا زمانی که غلظت استاندارد داخلی ثابت شود یا به طور دقیق مشخص گردد، اضافه شود.

۱۱ جابه‌جایی نمونه

۱۱-۱ همگن‌سازی، جهت به دست آوردن نمونه معرف بسیار مهم است که نفت خام در ظرف نمونه همگن باشد. عدم پیروی از روش همگن‌سازی به دلیل آنکه نمونه غیرمعرف است نتایج نامعتبری را حاصل می‌کند.

۱۱-۲ ظرف نمونه را در یک گرمخانه^۱ در دمای 50°C تا 60°C قرار دهید. ظرف را تا مادامی که نمونه به این دما برسد در گرمخانه نگه‌داری کنید. سه روش اختلاط نمونه پس از گرمادهی مجاز می‌باشد.

1- Oven

۱۱-۲-۱ میله همگن‌کننده سرعت بالا را در ظرف نمونه به نحوی قرار دهید که سر میله تا حد ۵ mm از کف ظرف نمونه غوطه‌ور باشد. نمونه را به مدت ۵ دقیقه مخلوط کنید.

۱۱-۲-۲ همگن‌سازی فراصوت^۱، نمونه نفت خام (در ظرف نمونه) در یک حمام فراصوت قرار دهید. تا قبل از رقیق‌سازی، نمونه را در حمام قرار دهید.

۱۱-۲-۳ همگن‌سازی چرخشی^۲، به صورت جایگزین، برای همگن‌سازی فراصوت نفت خام را در ظرف نمونه و در صورت امکان به صورت چرخشی مخلوط کنید.

۱۲ آماده‌سازی آزمون و استانداردها

۱۲-۱ استاندارد داخلی، محلول استاندارد داخلی را به استاندارد کاری، استاندارد کنترلی و آزمون قبل از رقیق‌سازی با حلال رقیق‌کننده اضافه کنید. اطمینان حاصل کنید که غلظت آزمون یا استاندارد ۱۰٪ باشد. به صورت جایگزین، استاندارد داخلی می‌تواند در حلال رقیق‌سازی موجود باشد.

۱۲-۲ محلول شاهد، این محلول را با رقیق‌سازی به وسیله وایت ایل یا روغن پایه تا ۱۰ برابر آماده کنید.

۱۲-۳ استاندارد کاری، ۱۰ µg/g، مقدار ۰/۵۰۰ درصد جرمی از استاندارد چند عنصری را با دقت ترازوی مورد استفاده (به بند ۶-۱ مراجعه کنید) در یک ظرف با ابعاد مناسب وزن کنید. چهار برابر وزن استاندارد چند عنصری روغن پایه را اضافه کنید و با ۴۵ برابر وزن استاندارد چند عنصری حلال رقیق‌سازی، رقیق کنید. استانداردهای کاری حاوی غلظت‌های بالاتر یا کمتر را می‌توان بسته به غلظت‌های عناصر موجود در نفت خام آماده کرد. همچنین محلول‌های حاوی عناصر مجزا را می‌توان آماده کرد. با این حال، اطمینان حاصل کنید که رقیق‌سازی ۱۰ برابری برای همه محلول‌ها نگه‌داری شده است.

۱۲-۴ استاندارد کنترلی، استانداردهای کنترلی دستگاه را به همان روش استانداردهای کاری که غلظت عناصر در استانداردهای کنترلی مشابه با غلظت عناصر در محلول آزمون است، تهیه کنید. توصیه می‌شود استانداردهای کنترلی را از منابع جایگزین استانداردهای آلی فلزی گواهی شده تهیه کنید.

یادآوری - هنگام رقیق شدن با استانداردهای کاری قوی، استانداردهای آلی فلزی همانند استانداردهای آبی پایدار نمی‌باشند. بنابراین این استاندارد را قبل از استفاده به صورت تازه تهیه کنید.

۱۲-۵ آزمون، مقداری از نمونه را که به خوبی همگن شده است در یک ظرف مناسب وزن کنید. این وزن را تا سه رقم اعشار ثبت کنید. حلال رقیق‌سازی را تا زمانی که غلظت آزمون ۱۰٪ جرمی باشد، اضافه کنید.

۱۳ روش انجام آزمون

۱۳-۱ تجزیه، محلول‌های آزمون را به همان روش استانداردهای کالیبراسیون تجزیه کنید (یعنی زمان جمع‌آوری، نقاط تصحیح زمینه، شرایط پلاسما و غیره یکسان است). حلال رقیق‌سازی را بین آزمون‌ها،

1- Ultrasonic Homogenization

2- Vortex Homogenization

مه‌پاش کنید. زمان شستشوی ۶۰ ثانیه برای نمونه‌ها موردنیاز می‌باشد، اما زمان‌های شستشوی متفاوتی را می‌توان تا زمانی که شدت‌های خط مبنا حاصل شود، استفاده نمود. غلظت‌های عنصری را با ضرب کردن غلظت تعیین شده در محلول آزمون رقیق شده با فاکتور رقیق‌سازی محاسبه کنید. محاسبه غلظت‌ها را می‌توان به صورت دستی یا با رایانه انجام داد.

۲-۱۳ هنگامی که غلظت هر یک از گونه‌های مورد آزمون بیش از گستره خطی منحنی کالیبراسیون باشد، آزمون دیگری را با اختلاط نمونه با وایت ایل یا روغن پایه قبل از افزودن رقیق‌کننده تهیه کرده و سپس تجزیه کنید.

۳-۱۳ کنترل کیفیت با استاندارد کنترلی، استاندارد کنترلی را بعد از هر ۵ محلول آزمون تجزیه کنید و در صورتی که هر یک از نتایج در محدوده ۵٪ غلظت مورد انتظار نباشد، دستگاه را مجدد کالیبره کرده و محلول‌های آزمون را از استاندارد کنترلی قابل قبول قبلی، مجدد تجزیه کنید.

یادآوری - جهت بررسی درستی و دقت کالیبراسیون دستگاه، استانداردهای گواهی شده از قبیل NIST SRM 2721، RM 8505، 2722 را به صورت منظم تجزیه کنید.

۴-۱۳ تجزیه با استاندارد کردن داخلی، محلول‌های آزمون را تجزیه کنید و نسبت شدت برای هر عنصر موجود از محلول‌های آزمون را با استفاده از معادله ۱ در بند ۳-۱۰ محاسبه کنید. از این نسبت‌های شدت، غلظت‌های عناصر را محاسبه کنید.

۱۴ محاسبات

۱-۱۴ غلظت‌ها را بر اساس نمونه با استفاده از معادله ۲ محاسبه کنید. به طور معمول، نرم‌افزار دستگاه ICP این محاسبات را به صورت خودکار انجام می‌دهد.

$$C = S \frac{(W_1 + W_2 + W_3)}{W_1} \quad (2)$$

که در آن:

C غلظت گونه مورد آزمون در نمونه، بر حسب درصد جرمی؛

S غلظت گونه مورد آزمون در آزمون، بر حسب درصد جرمی؛

W_1 وزن نمونه، بر حسب گرم؛

W_2 وزن رقیق‌کننده، بر حسب گرم؛

W_3 وزن روغن پایه (در صورت وجود)، بر حسب گرم.

۱۵ کنترل کیفیت

۱-۱۵ عملکرد دستگاه و روش آزمون را با تجزیه یک نمونه QC^۱ تایید کنید. به راهنمای ارائه شده در استاندارد ASTM D6792 مراجعه کنید.

۱-۱-۱۵ هنگامی که پروتکل‌های QA/QC در مدارک آزمون ایجاد شده باشند، می‌توانند جهت تایید قابلیت اطمینان نتایج آزمون استفاده شوند.

۱-۱-۲ هنگامی که پروتکل‌های QA/QC در مدارک آزمون ثبت نشده باشند، می‌توان از پیوست الف به عنوان پروتکل QA/QC استفاده نمود.

۱-۲ به کاربران این روش آزمون توصیه می‌شود که در توافق‌نامه‌های قراردادی، از پیوست الف به عنوان یک نمونه مجاز استفاده کند.

۱۶ گزارش آزمون

گزارش آزمون حداقل باید دارای اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۶ روش آزمون طبق این استاندارد ملی ایران؛

۱-۲ گزارش غلظت بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم تا ۲ یا ۳ رقم اعشار برای عناصر تعیین شده با این روش آزمون.

۱۷ دقت و اریبی

۱-۱۷ دقت، دقت این روش آزمون با استفاده از تجزیه و تحلیل آماری نتایج بین آزمایشگاهی تعیین شده است. در این مطالعه حلال‌های رقیق‌سازی به زایلین یا نفت سفید محدود شده‌اند. همه آزمایشگاه‌های مشارکت‌کننده از مه‌پاش نوع بابینگتون، پمپ‌های پرستالتیک، تصحیح زمینه و استانداردهای داخلی استفاده کرده‌اند. ۱۱ آزمایشگاه، ۱۸ آزمون را تجزیه کرده‌اند. نمونه‌ها شامل ۱۲ نوع نفت خام، ۳ نمونه NIST SRMs و سه نمونه نفت خام ASTM ILCP می‌باشند.

۱-۱-۱۷ تکرارپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون که توسط یک آزمایشگر با وسایل یکسان تحت شرایط عملکردی ثابت روی مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح و نرمال آزمایشی به دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد (سطح اطمینان ۹۵٪) از مقادیر جدول ۴ بیشتر است.

۱-۲-۱۷ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون مستقل و مجزا که توسط آزمایشگرهای مختلف در آزمایشگاه‌های متفاوت با مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح آزمایشی به دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد (سطح اطمینان ۹۵٪) از مقادیر جدول ۴ بیشتر است.

۱-۳-۱۷ دقت‌ها برای برخی غلظت‌های نوعی این عناصر از دقت‌های ارائه شده در جداول ۴ و ۵ محاسبه شده است.

۲-۱۷ اریبی، اریبی با تجزیه رقیق‌کننده‌های کمی NIST SRM 2721، 2722، RM 8505 ارزیابی شده است. مقادیر گزارش شده برای گوگرد و وانادیم از مقادیر موردانتظار بیش از تکرارپذیری روش، اختلاف نخواهد داشت.

جدول ۴- دقت نتایج

تجدیدپذیری (R)	تکرارپذیری (r)	گستره، mg/kg	عنصر
0.5649×10^{-9145}	0.1885×10^{-9145}	۱ تا ۴۰	آهن
1.1389×10^{-7085}	0.1764×10^{-168}	۱ تا ۱۰۰	نیکل
$0.06360 \times 10^{-1606}$	0.1971×10^{-1606}	۴۰۰ تا ۵۰۰۰	گوگرد
$0.8628 (x + 0.7485) \times 10^{-8668}$	$0.392 (x + 0.7485) \times 10^{-8668}$	۱ تا ۱۰۰۰	وانادیم

یادآوری - x میانگین دو نتیجه می‌باشد.

جدول ۵- دقت محاسبه شده برای برخی غلظت‌های عناصر

۱۰۰ mg/kg		۵۰ mg/kg		۱۰ mg/kg		۱ mg/kg		عنصر
R	r	R	r	R	r	R	r	
...	۳,۳۵	۱,۱۱	۰,۵۷	۰,۱۹	آهن
۲۹,۸	۱۹,۱	۱۸,۲	۹,۴	۵,۸	۱,۸۳	نیکل
...	گوگرد
۴۷,۰	۲,۱۴	۲۳,۵	۱,۱۴	وانادیم

یادآوری - تکرارپذیری (r) و تجدیدپذیری (R)

پیوست الف

(اطلاعاتی)

بیان کنترل کیفیت کلی برای روش‌های آزمون D02

الف-۱ عملکرد دستگاه یا روش انجام آزمون را با تجزیه نمونه کنترل کیفیت (QC) که مشابه نمونه مورد تجزیه است، تایید کنید.

الف-۲ قبل از نمایش فرایند اندازه‌گیری، کاربر نیاز به تعیین مقدار میانگین و محدوده‌های کنترلی نمونه QC را دارد.

الف-۳ نتایج QC را ثبت نموده و با نمودارهای کنترلی یا دیگر تکنیک‌های معادل آماری، برای تعیین نمودن حالت‌های کنترل آماری کل فرایند آزمون، تجزیه کنید (ASTM D6299، ASTM D6792 و MNL 7).

الف-۴ در غیاب ملزومات صریح اشاره شده در روش آزمون، تناوب آزمون QC به بحرانی بودن کیفیت آزمون شده، ثبات روش آزمون و ملزومات موردنیاز، بستگی دارد. به طور کلی، یک آزمون QC باید در هر آزمون با نمونه‌های عادی روزمره تجزیه شود. در صورتی که تعداد زیادی از نمونه‌ها به طور روزمره تجزیه می‌شوند، تناوب QC باید افزایش یابد. در هر حال، اگر تحت کنترل آماری بودن آزمون به اثبات برسد، ممکن است تناوب آزمون QC کاهش یابد. دقت نمونه QC باید به صورت دوره‌ای در برابر دقت روش ASTM به منظور اطمینان از کیفیت داده‌ها بررسی شود.

الف-۵ توصیه می‌شود در صورت امکان نوع نمونه QC که به طور منظم آزمون می‌شود، نماینده‌ای از نمونه‌هایی باشد که به طور روزمره تجزیه می‌گردد. باید از مواد نمونه QC به مقدار کافی برای استفاده تناوبی در دسترس بوده و نیز همگن و تحت شرایط نگه‌داری پیش‌بینی شده پایدار باشد.

الف-۶ برای راهنمایی بیشتر در خصوص QC و تکنیک‌های نموداری به منابع (ASTM D6299، ASTM D6792 و MNL 7) مراجعه کنید.

پیوست ب
(اطلاعاتی)
راهنمای تجزیه‌کننده

- ب-۱ بسیار مهم است که نفت خام مورد استفاده از ظرف نمونه برای حصول آزمون نماینده همگن باشد، در غیر این صورت این همگن نبودن آزمون منجر به نتایج نادرستی می‌شود.
- ب-۲ کنترل‌های دمایی و رطوبت آزمایشگاه شامل ICP AES را بررسی کرده و مناسب بودن شرایط برای اجرای صحیح و دقیق را بررسی کنید. اطمینان حاصل کنید که شرایط محیطی موجود در طی دوره استفاده پایدار می‌باشد.
- ب-۳ در صورت امکان، دقت غلظت‌های عناصر تجاری به دست آمده از استانداردهای کالیبراسیون را قبل از استفاده با مقایسه در برابر استانداردهای اولیه مناسب یا هر روش تجزیه‌ای مستقل بررسی کنید.
- ب-۴ عدم وجود گونه‌های مورد آزمون در همه حلال‌ها و واکنشگرهای مورد استفاده را با انجام پایش طول موج بررسی کنید. شدت خالص باید صفر باشد. در هر مورد شمارش شدت از شاهد یا حلال واکنشگرهای مجزا باید به خوبی کمتر از شمارش شدت در ارتباط با حد گزارش‌دهی باشد. به عنوان یک قانون کلی در صورتی که شمارش شاهد‌ها صفر نباشد، باید ۱۰ برابر کمتر از شمارش به دست آمده برای استاندارد در حد گزارش‌دهی باشد.
- ب-۵ تناوب آماده‌سازی استانداردهای کالیبراسیون را به صورت تجربی ایجاد کنید. استانداردهای کنترلی و کاری را به صورت تازه قبل از هر مجموعه اندازه‌گیری یا به صورت روزانه آماده کنید.
- ب-۶ خطی بودن منحنی کالیبراسیون هرگونه مورد آزمون را هر سه ماه یا در اغلب اوقات بررسی کنید.
- ب-۷ مشعل را قبل از استفاده برای عدم وجود ترک‌ها بررسی کرده و در صورت وجود آسیب‌دیدگی در مشعل، آن را خارج کرده یا در صورت امکان تعمیر نمایید.
- ب-۸ از مشعل‌های تمیزی که عاری از تجمع کربن باشند، استفاده کنید.
- ب-۹ در صورت مشاهده اکسیداسیون، سیم‌پیچ بارگزاری را تعویض یا تمیز کنید.
- ب-۱۰ اجازه دهید دستگاه حداقل به مدت ۳۰ دقیقه یا بیشتر به پیشنهاد تولیدکننده گرم شود.
- ب-۱۱ لوله‌های پمپ پریستالتیک را به صورت روزانه بررسی کرده و در صورت وجود هرگونه نقص آن را تعویض کنید.
- ب-۱۲ استانداردهای شاهد و کنترلی مناسب را پس از ۵ نمونه یا حداقل ۳۰ دقیقه پس از زمان سپری شدن از آخرین تجزیه اجرا کنید. در صورتی که شدت خالص استاندارد بیش از ۵٪ نسبت به کنترل قبلی تغییر داشته باشد، کالیبراسیون را مجدد انجام دهید.

ب-۱۳ برای اجتناب از اثرات حافظه، زمان کافی برای شستشو با حلال بین اندازه‌گیری‌ها را بدهید. در صورتی که یک کاهش ناگهانی علامت حاصل از اندازه‌گیری‌های متعدد مشاهده شود، اثرات حافظه موجود می‌باشد.

ب-۱۴ در صورت امکان از طول‌موج‌های زمینه و پیک پیشنهاد شده استفاده کنید. در دستگاه‌های ترتیبی که یک انتخاب وجود دارد، طول‌موج‌هایی را انتخاب کنید که منجر به سیگنال‌هایی با ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر حد تشخیص شود. همچنین اطمینان حاصل کنید که طول‌موج‌های انتخاب شده با عناصر غیرمنتظره تداخلی نداشته باشند.

ب-۱۵ همه تداخل‌های طیفی موردانتظار از عناصر موجود در نمونه را بررسی کنید. راهنمای تولیدکننده را جهت بهبود و به کارگیری فاکتورها تصحیح جهت جبران این تداخلات به کار گیرید. از تداخلات طیفی که در آن ممکن است با انتخاب آگاهانه طول‌موج یا با مقایسه نتایج حاصل از دو طول‌موج مختلف برای همان عناصر اجتناب کنید. به راهنمای ارائه شده در بند ۵ مراجعه کنید.

ب-۱۶ در صورتی که گوگرد تعیین شده باشد، از استانداردهای تجاری قابل دسترس که حاوی سولفونات‌ها می‌باشند استفاده نکنید. استانداردها را جداگانه با غلظت معلوم گوگرد آماده کنید.

ب-۱۷ هنگام آماده‌سازی استانداردهای چندعنصری اطمینان حاصل کنید که عناصر با یکدیگر در ترکیبات نامحلول واکنش نمی‌دهند.

ب-۱۸ هنگام تجزیه نفت خام از مه‌پاش (High solid) نوع باینگتون استفاده کنید تا از مشکلات مسدود شدن ناشی از وجود ذرات معلق در نمونه‌ها اجتناب شود. اگر تصحیح انجام نشود، این امر موجب کاهش مقدار نتایج می‌شود.

ب-۱۹ نمونه و استانداردها را تا حد امکان رقیق کنید تا اثرات انتقال مه‌پاش ناشی از روغن‌های با ویسکوزیته بالا کاهش یابد و تداخلات طیفی کاهش یابد. محلول‌های نمونه استاندارد نباید حاوی بیش از ۱۰٪ جرمی روغن باشند.

ب-۲۰ اطمینان حاصل کنید که محلول‌های استاندارد حاوی درصد جرمی یکسانی روغن همانند محلول‌های نمونه باشند. مقدار صحیح روغن را با افزودن روغن پایه عاری از گونه مورد آزمون حفظ کنید. هنگام رقیق‌سازی نسبت روغن سازگار با حلال را حفظ کنید.

ب-۲۱ روش استاندارد داخلی مذکور در این استاندارد جهت حذف اثرات انتقال مه‌پاشی الزامی می‌باشد. هنگامی که عنصر استاندارد داخلی به صورت جداگانه کالیبره می‌شود، افزودن مقدار دقیق و یکسانی از عنصر استاندارد داخلی به همه نمونه‌ها و محلول‌های استاندارد الزامی نمی‌باشد. در صورتی که استاندارد داخلی به صورت جداگانه کالیبره نمی‌شود، ضروری است غلظت دقیق و یکسانی از استاندارد داخلی به همه نمونه‌ها و استانداردهای کالیبراسیون اضافه شود. هنگامی که استاندارد داخلی از پیش در حلال رقیق شده باشد، این روش به طور معمول استفاده می‌شود.

ب-۲۲ هنگام مه‌پاشی استاندارد کاری، تجمع کربن بر روی مشعل را بررسی کنید. تنظیمات لازم جهت حذف این تجمعات را انجام دهید. این تنظیمات می‌تواند شامل موارد زیر باشد:

ب-۲۲-۱ کاهش سرعت پمپ؛

ب-۲۲-۲ افزایش سرعت جریان گاز کمکی؛

ب-۲۲-۳ استفاده از اتاقک مه‌پاش خنک شده؛

ب-۲۲-۴ رقیق‌سازی نمونه؛

ب-۲۲-۵ انجام دیگر تنظیمات مذکور در دستورالعمل دستگاه؛

ب-۲۳ اختلاف در گرانیوی محلول‌های آزمون و استاندارد ناشی از اختلاف‌ها در سرعت‌های پمپ کردن به طور معکوس بر درستی تجزیه تاثیر می‌گذارد. از روغن پایه عاری از گونه مورد آزمون که تا حد امکان در دمای اتاق دارای گرانیوی مشابه با نمونه مورد تجزیه باشد، استفاده کنید. این اثرات را می‌توان با استفاده از پمپ پرستالتیک یا یک استاندارد داخلی کاهش داد. استفاده از یک پمپ پرستالتیک به طور اکید توصیه می‌شود تا سرعت ثابتی از محلول را فراهم کند. اگرچه در این روش آزمون استفاده از یک استاندارد داخلی به صورت اختیاری مجاز می‌باشد، اما استفاده از استاندارد داخلی به صورت اکید توصیه می‌شود.

پوست پ
(اطلاعاتی)
کتابنامه

[۱] Boumans, P. W. J. M., "Corrections for Spectral Interferences in Optical Emission Spectrometry with Special Reference to the RF Inductively Coupled Plasma," *Spectrochimica Acta*, Vol 31B, 1976, pp. 147-152.