



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۸۷۰

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

19870

1st. Edition

2015

هوای محیط کار - تعیین ذرات کادمیم و
ترکیبات کادمیم با روش طیف‌سنجی جذب
اتمی شعله‌ای و الکتروترمال

**Workplace air - Determination of
particulate cadmium and cadmium
compounds using Flame and
electrothermal atomic absorption
spectrometric method**

ICS:13.040.30

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 حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود 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، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند 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 بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، 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 می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی 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
« هوای محیط کار - تعیین ذرات کادمیم و ترکیبات کادمیم با روش طیف‌سنجی جذب اتمی
شعله‌ای و الکتروترمال »

رئیس:

عبداله میرزایی، رسول
(دکتری شیمی فیزیک)

سمت و / یا نمایندگی

هیئت علمی دانشگاه شهید رجایی

دبیر:

تیزپر، عدالت
(کارشناس ارشد شیمی کاربردی)

رئیس گروه مطالعات تفصیلی و تهیه طرح سانا

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

حسین سعیدی، لیلا
(کارشناس ارشد مهندسی شیمی)

کارشناس آزمایشگاه اداره کل محیط زیست استان تهران

مدیر آزمایشگاه محیط زیست سازمان پژوهش‌های علمی و
صنعتی

داوری، مهدی
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

رئیس گروه مطالعات زیستی در سانا

دشتی، بهروز
(کارشناس ارشد محیط زیست)

رئیس اداره کنترل عوامل شغلی مؤثر بر سلامت وزارت بهداشت

صادقی، فاطمه
(کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

کارشناس آزاد

طلعتی، بابک
(کارشناس مکانیک)

کارشناس اداره کنترل عوامل شغلی مؤثر بر سلامت وزارت
بهداشت

طلعتی، حسین
(کارشناس مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

رئیس آزمایشگاه در پژوهشگاه استاندارد

فرجی، رحیم
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

رئیس آزمایشگاه‌ها در سازمان توان

پژوهشگر دانشگاه شهید رجایی

قاسمی، زهرا
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

معینی، بهنام
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۳	۳ اصول آزمون
۳	۴ واکنش‌ها
۴	۵ مواد یا واکنشگرها
۶	۶ تجهیزات
۶	۶-۱ تجهیزات نمونه برداری
۸	۶-۲ تجهیزات آزمایشگاهی یا تجزیه‌ای
۱۰	۷ نمونه برداری
۱۰	۷-۱ روش اجرایی نمونه برداری
۱۱	۷-۲ آماده‌سازی تجهیزات نمونه برداری
۱۲	۷-۳ جمع‌آوری نمونه
۱۳	۷-۴ حمل و نقل نمونه
۱۴	۸ روش اجرایی آنالیز
۱۴	۸-۱ تمیز کردن ظروف شیشه‌ای و بطری‌های پلی پروپیلن
۱۵	۸-۲ تهیه محلول‌های نمونه و محلول‌های آزمون شاهد
۱۶	۸-۳ آنالیز با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای
۱۹	۸-۴ آنالیز با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال
۲۱	۸-۵ تخمین محدوده‌ی تشخیص دستگاهی
۲۲	۹ گزارش نتایج
۲۲	۹-۱ محاسبات
۲۳	۹-۲ کارایی روش

۲۵	۳-۹ حد تشخیص و محدوده کاری
۲۵	۱۰ موارد خاص
۲۶	۱۱ گزارش آزمون
۲۸	پیوست الف (اطلاعاتی) متغیرهای عملیاتی نوعی برای اندازه‌گیری کادمیم با روش طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال
۳۰	پیوست ب (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

پیش گفتار

استاندارد " هوای محیط کار- تعیین ذرات کادمیم و ترکیبات کادمیم با روش طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای و الکتروترمال " که پیش‌نویس آن توسط کمیسیون‌های مربوط در سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در چهل و چهارمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۳/۱۱/۱۸ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان ملی استاندارد 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 خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر 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:

ISO 11174: 1996, Workplace air - Determination of particulate cadmium and cadmium compounds - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric method

هوای محیط کار - تعیین ذرات کادمیم و ترکیبات کادمیم با روش طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای و الکتروترمال

هشدار - کادمیم و ترکیبات کادمیم سمی و سرطان‌زا می‌باشند (به مرجع [۱] در پیوست ب مراجعه شود). لذا از حضور در منطقه‌ی تنفسی که این ماده وجود دارد اکیداً اجتناب کنید. در محل‌هایی که احتمال مواجهه با کادمیم یا ترکیبات آن وجود دارد، وسایل حفاظت فردی (برای مثال: ماسک تنفسی با کارایی بالا) باید مورد استفاده قرار گیرد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روشی برای سنجش غلظت جرمی ذرات کادمیم و ترکیبات کادمیم در هوای محیط کار با استفاده از طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای یا الکتروترمال است. روش اجرایی هضم نمونه که در بند ۸-۲-۲ بیان شده است، برای انتخاب ترکیبات کادمیم، رنگدانه‌ها و لعاب‌های شیشه^۱ حاوی کادمیم، صحه‌گذاری^۲ شده است (به مرجع [۲] در پیوست ب مراجعه شود). این روش تجزیه‌ای برای سنجش جرم کادمیم موجود در نمونه در محدوده‌ی ۱۰ ng تا ۶۰۰ ng و محدوده‌ی ۰/۱۵ µg تا ۹۶ µg به ترتیب با استفاده از طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال و طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای صحه‌گذاری شده است (به مرجع [۲] در پیوست ب مراجعه شود). محدوده غلظت کادمیم در هوا برای مواردی که این روش اجرایی کاربرد دارد، با روش نمونه‌برداری انتخاب شده توسط کاربر تعیین می‌گردد. این روش برای سنجش ذرات معلق قابل استنشاق یا قابل تنفس موجود در هوا^۳ (مطابق با استاندارد ISO 7708) در نمونه‌برداری از افراد و نمونه‌برداری از محل‌های ثابت^۴ کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

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

1- Glass enamels

2- validated

3- respirable (10 microns or less) or Inhalable (100 microns or less) fraction

4- Fixed location

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدرکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مرجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

- ۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۵۹: سال ۱۳۹۰، لوازم شیشه‌ای آزمایشگاهی - پیپت‌های تک حجم
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۷۵۲۰: سال ۱۳۸۳، ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی - بالن‌های حجم‌سنجی با یک خط نشانه - ویژگی‌ها
- ۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۱۵۰۴: سال ۱۳۹۱، ابزارهای حجمی با کارکرد پیستونی - قسمت ۱: اصطلاح‌شناسی، الزامات کلی و توصیه‌های کاربر
- ۴-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۲-۱۱۵۰۴: سال ۱۳۸۸، تجهیزات حجم‌سنجی پیستونی - قسمت ۲: پیپت‌های پیستونی
- ۵-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۳-۱۱۵۰۴: سال ۱۳۹۱، ابزارهای حجمی با کارکرد پیستونی - قسمت ۳: بورت‌های پیستونی
- ۶-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴-۱۱۵۰۴: سال ۱۳۹۱، ابزارهای حجمی با کارکرد پیستونی - قسمت ۴: رقیق‌کننده‌ها
- ۷-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۶۳: سال ۱۳۹۲، ظروف شیشه‌ای غذاخوری بوریلیکاتی مقاوم در برابر شوک حرارتی - ویژگی‌ها
- ۸-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۰۵۰: سال ۱۳۹۲، کیفیت هوا - استفاده از داده‌های دما، فشار و رطوبت

- 2-9 ISO 3696:1987, Water for analytical laboratory use - Specification and test methods.
- 2-10 ISO 6955:1982, Analytical spectroscopic methods - Flame emission, atomic absorption and atomic fluorescence - Vocabulary.
- 2-11 ISO 7708:1995, Air quality - Particle size fraction definitions for health-related sampling.
- 2-12 EN 482 :1994, Workplace atmospheres – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. EN 482, CEN, Brussels, Belgium (1994).
- 2-13 EN 1232:-1, Workplace atmospheres - Pumps for personal sampling of chemical agents - Require- men ts and test methods.

۳ اصول آزمون

۱-۳ ذرات کادمیم و ترکیبات کادمیم با مکش حجم مشخصی از هوا از میان صافی قرار گرفته در داخل نمونه‌برداری که برای جمع‌آوری ذرات معلق قابل تنفس و قابل استنشاق موجود در هوا طراحی شده است (به یادآوری ۱ در بند ۷-۱-۱ مراجعه شود)، جمع‌آوری می‌گردند.

۲-۳ محلول آزمون با جدا کردن نمونه‌های جمع‌آوری شده روی صافی با استفاده از ۵ ml اسید نیتریک رقیق شده ۱+۱ و حرارت دادن آن روی هیتر^۱ (تا این که حدود ۱ ml از نیتریک اسید تغلیظ شده باقی بماند) و سپس سرد کردن محلول و رقیق‌سازی آن تا ۱۰ ml به وسیله آب، تهیه می‌گردد.

۳-۳ به منظور آنالیز کادمیم، محلول آزمون را با استفاده از دمش، به داخل شعله‌ی اکسیدکننده‌ی استیلن/ هوا که در داخل طیف‌سنج جذب اتمی مجهز به لامپ هالو کاتد کادمیم یا لامپ تخلیه‌ی بدون الکتروود قرار گرفته است، وارد کنید. اندازه‌گیری‌های جذبی در طول موج ۲۲۸٫۸ nm انجام گرفته و نتایج با استفاده از روش منحنی تجزیه‌ای (به بند ۶-۱-۱ در استاندارد ISO 6955 مراجعه شود) به دست می‌آیند.

۴-۳ هنگامی که غلظت کادمیم در محلول پایین باشد، به منظور سنجش دقیق آن ممکن است، آنالیز توسط طیف‌سنج جذب اتمی الکتروترمال تکرار گردد. کسرهایی از محلول آزمون و محلول تصحیح‌کننده روی یک صفحه‌ی گرافیت پیرولیتی و جامد که در داخل لوله گرافیتی پوشش داده شده به طور پیرولیتی نصب شده است، تزریق شده و پس از خشک کردن و انجام مراحل خاکسترسازی نمونه، نمونه با روش الکتروترمال به ذرات معلق تبدیل می‌گردد. اندازه‌گیری‌های جذبی در طول موج ۲۲۸٫۸ nm و با تصحیح پیشینه انجام گرفته و نتایج با استفاده از روش منحنی تجزیه‌ای (به بند ۶-۱-۱ در استاندارد ISO 6955 مراجعه شود) به دست می‌آیند.

۴ واکنش‌ها

در حالت کلی، اکثر ترکیبات کادمیم معلق که در نمونه‌های مربوط به هوای محیط کار وجود دارند با روش اجرایی هضم نمونه که در بند ۸-۲-۲ مشخص شده است، به یون‌های کادمیم محلول در آب (Cd^{2+})، تبدیل می‌گردند.

بنابراین، اگر هرگونه تردیدی در مورد مؤثر بودن این روش اجرایی در هضم ترکیبات کادمیم معلق موجود در محیط آزمون وجود داشته باشد، در این صورت، قبل از اجرای این روش باید بررسی‌های لازم را انجام داد (به بند ۱۰-۱ مراجعه شود).

1- Hotplate

2- Matrix-modifier solution

۵ مواد واکنشگر

در طول فرایند آنالیز، صرفاً از واکنشگرهایی با درجه خلوص تجزیه‌ای و از آبی که مطابق بند ۵-۱ است، استفاده نمایید.

۱-۵ آب، مطابق با الزامات مندرج در استاندارد ISO 3696 برای آب درجه ۲ (هدایت الکتریکی کمتر از ۰٫۱ mS/m و مقاومت ویژه بیشتر از ۰٫۱ MΩ.m در ۲۵ °C) است.

۲-۵ نیتریک اسید، به صورت تغلیظ شده، $\rho \approx 1,42 \text{ g/ml}$ ، $69\% \text{ (m/m)}$ تا $71\% \text{ (m/m)}$ غلظت کادمیم باید کمتر از $0,1 \mu\text{g/ml}$ باشد.

هشدار- نیتریک اسید تغلیظ شده به شدت خورنده و اکسیدکننده بوده و بخار آن سوزش‌آور است. به همین دلیل از تماس آن با پوست یا چشم یا استنشاق بخارات آن اجتناب کنید. هنگام کار با نیتریک اسید تغلیظ شده یا رقیق شده از تجهیزات حفاظت فردی (برای مثال: دستکش، محافظ صورت، عینک‌های ایمنی و...) استفاده کنید. هنگام کار با نیتریک اسید تغلیظ شده، حتماً از هود استفاده نمایید.

۳-۵ نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۱

در یک بشر ۲۰۰۰ ml، مقدار ۵۰۰ ml از نیتریک اسید غلیظ (به بند ۲-۵ مراجعه شود) را به دقت، به ۴۵۰ ml از آب (به بند ۱-۵ مراجعه شود) اضافه کرده، بالن را به هم بزنید و سپس اجازه دهید محلول سرد گردد. کل محلول را به داخل بالن ژوژه ۱۰۰۰ ml (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) بریزید و آن را تا خط نشانه با آب پر کرده و پس از گذاشتن درپوش بالن، آن را به هم بزنید.

۴-۵ نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۹

مقدار ۸۰۰ ml از آب (به بند ۱-۵ مراجعه شود) را به داخل بالن ژوژه ۱۰۰۰ ml (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) ریخته و به دقت، ۱۰۰ ml از نیتریک اسید غلیظ (به بند ۲-۵ مراجعه شود) را به آن اضافه کرده بالن را به هم بزنید. اجازه دهید محلول داخل بالن سرد شده و بالن را تا خط نشانه با آب پر کرده و پس از گذاشتن درپوش بالن آن را به هم بزنید.

۵-۵ محلول استاندارد مادر کادمیم، متناظر با 1000 mg از کادمیم در هر لیتر

۱-۵-۵ از محلول استاندارد کادمیم که در غلظت 1000 mg/l و به صورت تجاری موجود است استفاده کنید. به تاریخ انقضای تولیدکننده یا تاریخ مصرف توصیه شده توجه کنید.

به طور متناوب، محلول استاندارد کادمیم را مطابق با روش اجرایی بیان شده در بند ۵-۵-۲ تهیه کنید.

۲-۵-۵ مقدار $1,000 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ از فلز کادمیم $99,9\% \text{ (m/m)}$ را به داخل بشر ۵۰ ml (به بند ۶-۲-۱-۱ مراجعه شود) ریخته و ۲۰ ml از نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۱ (به بند ۵-۳ مراجعه شود) را به آن اضافه کنید. بشر را با شیشه ساعت پوشانده (به بند ۶-۲-۱-۲ مراجعه شود) و آن را در زیر هود و با استفاده از

یک هیتر (به بند ۶-۲-۴ مراجعه شود) تا دمای 150°C گرم کنید تا فلز به طور کامل حل گردد. بشر را از روی هیتر برداشته و اجازه دهید تا سرد گردد. محلول داخل بشر را به داخل بالن ژوژه ۱۰۰۰ ml (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) منتقل کرده و آن را با آب (به بند ۵-۱-۵ مراجعه شود) تا خط نشانه رقیق نموده و به هم بزنید. این محلول را می‌توان در داخل بطری از جنس پلی پروپیلن (به بند ۶-۲-۲-۶ مراجعه شود) تا یک سال نگهداری کرد.

۶-۵ محلول استاندارد کاری کادمیم^۱ A که متناظر با ۱۰۰ mg از کادمیم در هر لیتر است.

با استفاده از یک پیپت (به بند ۶-۲-۱-۳ مراجعه شود) به دقت، مقدار ۱۰۱۰ ml از محلول مادر کادمیم (به بند ۵-۵ مراجعه شود) را به داخل بالن ژوژه ۱۰۰ ml (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) اضافه کرده و پس از افزودن ۱ ml از محلول نیتریک اسید غلیظ به داخل بالن (به بند ۵-۲-۲ مراجعه شود)، بالن را با آب (به بند ۵-۱-۵ مراجعه شود) تا خط نشانه رقیق نمایید، درپوش آن را گذاشته و آن را به هم بزنید. این محلول را می‌توان در داخل بطری از جنس پلی پروپیلن (به بند ۶-۲-۲-۶ مراجعه شود) تا یک سال نگهداری کرد.

۷-۵ محلول استاندارد کاری کادمیم B که متناظر با ۱ mg از کادمیم در هر لیتر است.

با استفاده از یک پیپت (به بند ۶-۲-۱-۳ مراجعه شود) مقدار ۱۰۰ μl از محلول مادر کادمیم (به بند ۵-۵ مراجعه شود) را به داخل یک بالن ژوژه ۱۰۰ ml (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) اضافه کرده و پس از افزودن ۱ ml از محلول نیتریک اسید به داخل بالن (به بند ۵-۲-۲ مراجعه شود)، آن را با آب (به بند ۵-۱-۵ مراجعه شود) تا خط نشانه، رقیق نمایید، درب بالن را بسته و آن را به هم بزنید. این محلول را می‌توان در داخل بطری از جنس پلی پروپیلن (به بند ۶-۲-۲-۶ مراجعه شود) تا یک سال نگهداری کرد.

۸-۵ محلول تصحیح کننده زمینه، متناظر با ۱ g از منیزیم نترات شش آبه در هر لیتر و ۲۰ g از آمونیوم دی هیدروژن فسفات در هر لیتر است.

مقدار ۰/۱۰۰ g از منیزیم نترات شش آبه و ۲/۰۰ g از آمونیوم دی هیدروژن فسفات را در داخل بشر ۲۵۰ ml ریخته (به بند ۶-۲-۱-۱-۱ مراجعه شود) و پس از افزودن ۵۰ ml آب (به بند ۵-۱-۵ مراجعه شود)، آن را تکان داده تا حل شوند. مقدار ۱۰ ml از نیتریک اسید غلیظ (به بند ۵-۲-۲ مراجعه شود) را به بشر اضافه کرده و آن را تکان داده تا حل شوند. سپس، کل محلول را به داخل بالن ژوژه ۱۰۰ ml منتقل نموده (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) آن را با آب تا خط نشانه پر کرده و به هم بزنید.

۹-۵ محلول پاک کننده آزمایشگاه، که مناسب برای تمیز کردن نمونه‌بردارها و تجهیزات آزمایشگاهی بوده و مطابق با دستورالعمل تولیدکننده، با آب (به بند ۵-۱-۵ مراجعه شود) رقیق می‌گردد.

۱۰-۵ هوا، به صورت فشرده و صاف شده

۱۱-۵ گاز استیلن، در داخل مخزن

۱۲-۵ گاز آرگون، عرضه شده در داخل مخزن یا به صورت سیال مایع شده در درجه حرارت پایین^۱

یادآوری - استفاده از این گاز تنها زمانی که آنالیز توسط طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال انجام گیرد، ضروری است (به بند ۸-۳-۳-۶ مراجعه شود).

۶ تجهیزات

۱-۶ تجهیزات نمونه برداری

۱-۱-۶ نمونه بردارها، برای استفاده با صافی غشایی از نوع استر سلولزی (به بند ۶-۱-۲ مراجعه شود) و جمع آوری کسری از ذرات قابل تنفس یا قابل استنشاق موجود در هوا (به بند ۷-۱-۱ مراجعه شود) و مطابق با استاندارد ISO 7708، مناسب بوده و با پمپ‌های نمونه برداری استفاده شده (به بند ۶-۱-۳ مراجعه شود)، سازگار می‌باشند.

یادآوری ۱- برای توصیف نمونه بردارهایی که برای جمع آوری کسری از ذرات معلق قابل استنشاق به کار می‌رود اصطلاحات مختلفی از قبیل هدهای نمونه برداری^۲، گیره‌های صافی^۳، جعبه‌های صافی^۴ و جعبه‌های پایش کننده‌ی هوا، وجود دارد.

یادآوری ۲- در حالت کلی، ویژگی‌های جمع آوری مربوط به نمونه بردارهای استنشاقی^۵، به گونه‌ای است که ذرات معلق جمع شده روی صافی، کسر قابل استنشاق در ذرات معلق موجود در هوا بوده و مواد ترسیب شده در سطوح داخلی نمونه بردار، مد نظر نمی‌باشد. با این وجود، برخی از نمونه بردارها به گونه‌ای طراحی می‌گردند که ذرات معلق موجود در هوا که از منافذ ورودی عبور می‌کنند تشکیل کسر قابل استنشاق را داده و در این موارد، ذرات معلق ترسیب شده در سطوح داخلی نمونه بردار به عنوان بخشی از نمونه به حساب می‌آیند. نمونه بردارهای مشخصی از این نوع، از یک جعبه صافی داخلی یا کارتریج تشکیل شده‌اند که به منظور بازیابی آسان این مواد، قابلیت جدا شدن از نمونه بردار را دارا می‌باشند.

یادآوری ۳- به طور معمول نمونه بردارهای دورانی^۶، برای جمع آوری کسری قابل تنفس ذرات معلق موجود در هوا به کار می‌روند.

یادآوری ۴- نمونه بردارهایی که از مواد نارسانا ساخته شده باشند دارای خصوصیات الکترواستاتیکی هستند که ممکن است روی نمونه برداری مربوطه تأثیر بگذارند. اثرات الکترواستاتیکی تا جایی که ممکن است باید با استفاده از نمونه بردارهای تولید شده از مواد رسانا، کاهش پیدا کند.

-
- 1- Cryogenic fluid
 - 2- Sampling heads
 - 3- Filter holders
 - 4- Filter cassettes
 - 5- Inhalable samplers
 - 6- Cyclone samplers

۲-۱-۶ صافی‌ها، با استفاده از روش اجرایی هضم نمونه که در بند ۸-۲-۲ شرح داده شد، قابل حل بوده و قدرت نگرندارندگی آن‌ها برای ذرات با قطر آیرودینامیکی متوسط $0.3 \mu\text{m}$ (به بند ۲-۲ در استاندارد ISO 7708 مراجعه شود) نباید کمتر از ۹۹٪ باشد. مقدار کادمیم باید کمتر از $0.001 \mu\text{g}$ در هر صافی باشد.

یادآوری- صافی‌های غشایی از جنس استر سلولزی به قطر منافذ $0.8 \mu\text{m}$ تا $1.2 \mu\text{m}$ بسیار مناسب می‌باشند. قدرت نگرندارندگی صافی‌های سلولزی (کاغذی)، ممکن است کمتر از ۹۹٪ بوده و در نتیجه مناسب نمی‌باشند. هیچ یک از صافی‌های با الیاف کوارتزی یا الیاف شیشه‌ای، با روش اجرایی هضم ذکر شده در بند ۸-۲-۲ حل نمی‌شوند اما با انجام یکسری فرایندهای بهبود روی این صافی‌ها، استفاده از آن‌ها ممکن است مجاز اعلام گردد (به یادآوری ۲ بند ۸-۲-۲ مراجعه شود).

۳-۱-۶ پمپ‌های نمونه‌برداری، مطابق با الزامات استاندارد EN 1232، دبی قابل تنظیم و مجهز به دبی‌سنج یا عقربه نشانگر افت دبی بوده و توانایی حفظ دبی مناسب (به بند ۷-۱-۱ مراجعه شود) در محدوده $\pm 5\%$ مقدار اسمی، در طول دوره نمونه‌برداری را دارا هستند (به بند ۷-۱-۲ مراجعه شود). برای نمونه‌برداری از افراد، پمپ‌ها باید دارای این قابلیت باشند که توسط یک فرد و بدون مزاحمت در کار عادی آن فرد پوشیده شوند. پمپ‌ها باید تأمین‌کننده دبی بدون نوسان باشند (در صورت لزوم باید بین نمونه‌بردار و پمپ (تا حد ممکن نزدیک پمپ)، از یک تعدیل‌کننده نوسان^۱ استفاده نمود).

یادآوری- پمپ‌های نمونه‌برداری با دبی ثابت، ممکن است نیازمند حفظ دبی در محدوده مشخص شده در بند ۶-۱-۳ باشند.

۴-۱-۶ دبی‌سنج قابل حمل، که توانایی اندازه‌گیری دبی (به بند ۷-۱-۱ مراجعه شود) در محدوده $\pm 5\%$ را دارا بوده و نسبت به یک استاندارد اولیه کالیبره شده باشد، یعنی دبی‌سنجی که دقت آن نسبت به استانداردهای ملی قابل ردیابی می‌باشد.

یادآوری ۱- دبی سنج قرار گرفته در پمپ نمونه‌بردار مشروط بر این که حساسیت کافی داشته باشد ممکن است مورد استفاده قرار گیرد. این پمپ‌ها که هم‌راستا با نمونه‌بردار قرار گرفته‌اند با کمک استانداردهای اولیه کالیبره می‌گردند. بنابراین اطمینان از عدم وجود نشتی در مجموعه نمونه‌برداری، بین نمونه‌بردار و دبی سنج به این دلیل که در طول این فرایند، دبی سنج قرار گرفته در پمپ نمونه‌برداری یا جای دیگری از مسیر نمونه‌برداری ممکن است دبی را اشتباه نشان دهد مهم است.

یادآوری ۲- دبی‌سنج از نوع حباب صابون، مشروط بر این که دقت آن با استانداردهای ملی همخوانی داشته باشد ممکن است به عنوان استاندارد اولیه مورد استفاده قرار گیرد.

یادآوری ۳- در صورت لزوم (به بند ۷-۱-۳-۲ مراجعه شود)، فشار و دمای محیطی مربوط به جایی که دبی‌سنج کالیبره می‌شود باید یادداشت گردد.

۵-۱-۶ تجهیزات کمکی، لوله‌های پلاستیکی انعطاف‌پذیر با قطر مناسب جهت ایجاد اتصالات بدون نشتی از نمونه‌بردارها (به بند ۶-۱-۱ مراجعه شود) به پمپ‌های نمونه‌برداری (به بند ۶-۱-۳ مراجعه شود)، تسمه‌ها یا

1- Pulsation damper

قلاب‌هایی برای تثبیت پمپ‌های نمونه‌بردار (مگر اینکه پمپ‌ها به اندازه کافی کوچک و متناسب با اندازه جیب کارگران باشند) انبرک‌هایی با نوک مسطح برای گذاشتن و برداشتن صافی‌ها به داخل نمونه‌بردارها و در صورت لزوم، جعبه‌های انتقال صافی یا مشابه آن (به بند ۷-۴-۱ مراجعه شود) جهت انتقال نمونه‌ها به داخل آزمایشگاه را شامل می‌شوند.

۶-۱-۶ **دماسنج**، در محدوده دمایی بین 0 °C تا 50 °C و با درجه‌بندی 1 °C یا بالاتر، برای اندازه‌گیری دمای هوای محیط (به بند ۷-۱-۳ مراجعه شود).

۶-۱-۷ **فشارسنج**، برای اندازه‌گیری فشار محیطی (به بند ۷-۱-۳ مراجعه شود).

۲-۶ **تجهیزات آزمایشگاهی یا تجزیه‌ای**

شامل تجهیزات آزمایشگاهی معمول و وسایل زیر می‌باشند.

۶-۲-۱ **ظروف شیشه‌ای**، از جنس شیشه بوروسیلیکات ۳/۳ و مطابق با الزامات استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۶۳ می‌باشد.

یادآوری - ترجیحاً از مجموعه‌ای از ظروف شیشه‌ای برای آنالیز کادمیم با این روش استفاده گردد. ظروف شیشه‌ای که در اثر استفاده عمومی به شدت آلوده شده‌اند، به طور رضایت‌بخش با روش تمیزکنندگی مشخص شده در بند ۸-۱-۴، تمیز نمی‌گردند.

۶-۲-۱-۱ **بشر**، با ظرفیت 50 ml برای هضم صافی‌هایی با قطر مورد استفاده در نمونه‌بردار (به بند ۸-۲-۲ مراجعه شود) و برای تهیه محلول استاندارد مادر کادمیم (به بند ۵-۵-۲ مراجعه شود)، بشر با ظرفیت 250 ml برای تهیه محلول تصحیح کننده زمینه (به بند ۵-۸ مراجعه شود) و بشر با ظرفیت 2000 ml برای تهیه محلول نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۱ (به بند ۵-۳ مراجعه شود).

۶-۲-۱-۲ **شیشه ساعت**، برای پوشاندن بشرهای 50 ml (به بند ۶-۲-۱-۱ مراجعه شود)

۶-۲-۱-۳ **پیت‌های تک نشانه**، مطابق با الزامات استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۵۹ و به عنوان جایگزین برای تجهیزات حجم‌سنجی با عملکرد پیستونی^۱ (به بند ۶-۲-۳ مراجعه شود).

۶-۲-۱-۴ **استوانه مدرج**، با ظرفیت بین 10 ml تا 1000 ml

۶-۲-۱-۵ **بالن ژوژه‌های تک نشانه**، با ظرفیت بین 10 ml تا 1000 ml و مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۷۵۲۰

۶-۲-۲ **بطری‌هایی از جنس پلی پروپیلن**، به ظرفیت 1000 ml

یادآوری - سایر بطری‌های پلاستیکی جایگزین، مشروط بر اینکه برای اهداف در نظر گرفته شده مناسب باشند، ممکن است مورد استفاده قرار گیرند (به بندهای ۵-۵-۲، ۵-۶، ۵-۷ مراجعه شود). بنابراین باید از استفاده از بطری‌هایی که با پلاستیک‌های رنگی ساخته شده‌اند، به دلیل اینکه تعدادی از این پلاستیک‌ها دارای رنگدانه‌های کادمیم بوده و در اثر تماس با محلول‌های نیتریک اسید، کادمیم آزاد می‌کنند، اجتناب گردد.

1- Piston-operated volumetric equipments

۳-۲-۶ تجهیزات حجم‌سنجی با عملکرد پیستونی، که مطابق با استانداردهای ملی ایران به شماره‌های ۱۱۵۰۴-۴ تا ۱۱۵۰۴-۱ است. این تجهیزات شامل پیپت‌های خودکار به عنوان جایگزین پیپت‌های تک نشانه (به بند ۳-۱-۲-۶ مراجعه شود)، برای تهیه محلول‌های کاری استاندارد (به بندهای ۵-۶ و ۵-۷ مراجعه شود)، محلول‌های کاری کالیبراسیون (به بند ۸-۴-۱-۱ مراجعه شود) و محلول‌های کالیبراسیون (به بند ۸-۳-۱ مراجعه شود) و برای رقیق‌سازی نمونه‌هایی با غلظت‌های بالاتر از محدوده معین (به بندهای ۸-۳-۳-۴ و ۸-۲-۴-۶ مراجعه شود) و پاشنده‌هایی که برای پاشش اسید به کار می‌روند، هستند.

یادآوری - اگر از پیپت‌هایی با نوک پلاستیکی رنگی استفاده گردد توصیه می‌گردد که با استعلام از تولیدکننده مربوطه از عدم وجود رنگدانه‌های حاوی کادمیم اطمینان حاصل گردد، زیرا در اثر تماس نوک پیپت با محلول‌های نیتریک اسید، کادمیم آزاد می‌گردد.

۴-۲-۶ هیترا^۱، به طور ترموستاتیکی قابل کنترل بوده و توانایی حفظ دمای سطح را در محدوده تقریبی ۱۵۰°C (به بندهای ۸-۱-۲ و ۸-۲-۲-۲ مراجعه شود)، دارا باشد.

یادآوری - در برخی مواقع، بازده تنظیم دمای هیترا کم بوده و دمای نقاط مختلف روی سطح هیتراهایی با مساحت سطح بالا به طور قابل توجهی تغییر می‌کند. بنابراین تعیین عملکرد هیترا قبل از استفاده از آن ممکن است مفید باشد.

۵-۲-۶ طیف‌سنج جذب اتمی، مجهز به شعله استیلن- هوا است که با هوای فشرده (به بند ۵-۱۰ مراجعه شود) و گاز استیلن (به بند ۵-۱۱ مراجعه شود) تغذیه گردیده و مجهز به لامپ هالو کاتد کادمیم یا لامپ تخلیه- ی بدون الکتروود است. اگر جذب اتمی الکتروترمال انجام گیرد (به بند ۸-۳-۳-۶ مراجعه شود)، در این صورت طیف‌سنج جذب اتمی باید توانایی انجام همزمان تصحیح زمینه در طول موج ۲۲۸٫۸ nm با استفاده از منبع پیوسته‌ای همچون لامپ دوتریم برای اندازه‌گیری میرایی نامعین (به بند ۵-۱-۵ در استاندارد ISO 6955 مراجعه شود) یا با استفاده از سیستم‌های تصحیح زمینه زیمان^۲ یا اسمیت حیفا^۳ را داشته باشد.

۶-۲-۶ اتم ساز الکتروترمال^۴، مجهز به صفحه‌ی گرافیتی پیرولیتی جامد است که در داخل یک لوله گرافیتی که به صورت پیرولیتی پوشش داده شده است، قرار داده شده و توسط گاز آرگون به عنوان گاز تخلیه تغذیه می‌گردد (به بند ۵-۱۲ مراجعه شود). این دستگاه همچنین مجهز به نمونه‌بردار خودکار با توانایی تزریق حجم‌هایی در حد میکرو لیتر بر روی صفحه گرافیتی است.

یادآوری - تعدادی از تولیدکنندگان طیف‌سنج جذب اتمی برای رسیدن به یک محیط دما ثابت در طول اتم سازی از یک طرح جایگزین برای اتم ساز الکتروترمال و تعدادی نیز از ترسیب ذرات معلق به عنوان روش ورود نمونه استفاده می‌کنند. استفاده از این متعلقات مجاز بوده اما ممکن است عملکرد روش نسبت به بند ۹-۲، متفاوت باشد.

-
- 1- Hotplate
 - 2- Zeeman
 - 3- Smith-hieftje background correction systems
 - 4- Electrothermal atomizer

۶-۲-۷ ظروف یک‌بار مصرف نمونه‌بردار خودکار، از پلی استایرن یا پلاستیک‌های مناسب دیگر ساخته شده و در نمونه‌بردار خودکار در داخل اتم ساز الکتروترمال، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ظروف را قبل از استفاده، در داخل نیتریک اسید رقیق با نسبت ۱+۹ (به بند ۵-۴ مراجعه شود)، غوطه‌ور^۱ کنید.

یادآوری- توصیه می‌شود که از ظروف ساخته شده از پلاستیک‌های رنگی دلیل وجود پیگمنت‌های کادمیم در برخی از آن‌ها و آزادسازی کادمیم در مجاورت محلول‌های نیتریک اسید، در نمونه‌بردار خودکار استفاده نگردد.

۶-۲-۸ ترازوی تجزیه‌ای، با توانایی توزین با دقت $\pm 0.1 \text{ mg}$

۶-۲-۹ دستکش‌های یک‌بار مصرف، که نسبت به انتقال آلودگی از دست‌ها و محافظت آن‌ها از تماس با مواد سمی و خورنده نفوذناپذیر باشد. دستکش‌های از جنس پلی وینیل کلرید برای این منظور مناسب هستند.

۷ نمونه‌برداری

۷-۱ روش اجرایی نمونه‌برداری

۷-۱-۱ ویژگی‌های مربوط به جمع‌آوری نمونه و دبی آن

نمونه‌برداری را که (به بند ۶-۱-۱ مراجعه شود) برای جمع‌آوری کسری از ذرات معلق قابل تنفس یا قابل استنشاق موجود در هوا (مطابق با استاندارد ISO 7708) مناسب باشد انتخاب کرده و دبی را در حدی تنظیم نمایید که نمونه‌بردار، حائز مشخصات لازم برای جمع‌آوری نمونه باشد.

یادآوری ۱- محدوده‌های مواجهه شغلی نسبت به کادمیم و ترکیبات آن که توسط منابع ملی مشخص می‌گردد، عمدتاً برای ذرات معلق قابل استنشاق موجود در هوا به کار برده می‌شود ولی برخی از کشورها، مقادیر محدوده‌ی جداگانه‌ای را برای کادمیم سولفید که به صورت ذرات قابل استنشاق موجود در هوا می‌باشند، در نظر می‌گیرند. بنابراین نمونه‌بردار انتخاب شده باید مطابق با الزامات ملی مربوطه باشد.

یادآوری ۲- به طور معمول، دبی نمونه‌بردارهای استفاده شده برای ذرات قابل استنشاق و قابل تنفس، در حدود 2 l/min می‌باشد (به توصیه‌های تولیدکنندگان نمونه‌بردار مراجعه شود).

۷-۱-۲ بازه زمانی نمونه‌برداری

با کمک اطلاعات موجود مربوط به فرایند و هوای محیط آزمون، زمان مناسب نمونه‌برداری را به گونه‌ای انتخاب کنید که مقدار کادمیم جمع‌آوری شده، در محدوده‌ی کاری توصیه شده در روش باشد.

یادآوری- به منظور تخمین بازه زمانی مناسب نمونه‌برداری، لازم است دبی استفاده شده (به بند ۷-۱-۱ مراجعه شود) و غلظت پیش بینی شده کادمیم در هوای محیط آزمون، بررسی شود. هنگامی که غلظت کادمیم در هوا به مقدار کم پیش بینی گردد، در این صورت در بررسی (به بند ۹-۳-۲ مراجعه شود) باید حد پایین‌تر محدوده‌ی کاری روش در نظر گرفته شود. برای مثال جهت تعیین میزان کادمیم در هوا در غلظت $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله، حداقل زمان نمونه‌برداری در دبی

1- Soak

۲ l/min، برابر با ۵۰ min است. هنگامی که غلظت کادمیم در هوا، در مقدار بالا پیش بینی گردد در این صورت زمان نمونه برداری به دلیل خطر اضافه بار ناشی از جذب ذرات معلق روی صافی نباید خیلی طولانی باشد.

۳-۱-۷ اثرات دما و فشار

۱-۳-۱-۷ بررسی کنید که آیا محاسبه مجدد غلظت جرمی کادمیم در هوا نسبت به شرایط مرجع دما و فشار، به منظور مطابقت با دستورالعمل‌ها و استانداردهای ملی (به استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۰۵۰ مراجعه شود) ضروری است یا خیر. در صورت لزوم، دما و فشار محیطی را در طول دوره نمونه برداری اندازه‌گیری کرده و ثبت نمایید (به بندهای ۲-۳-۷، ۳-۳-۷ و ۵-۳-۷ مراجعه شود). از معادله موجود در بند ۳-۱-۹ برای انجام تصحیحات لازم استفاده کنید.

یادآوری - به طور معمول، غلظت کادمیم در هوای محیط کار، در شرایط محیط واقعی (دما و فشار) بیان می‌گردد.

۲-۳-۱-۷ دبی مربوط به نوع مشخصی از دبی‌سنج، معمولاً وابسته به دما و فشار است. بنابراین با مراجعه به دستورالعمل‌های تولیدکننده برای دبی‌سنج مصرفی ویژه، مشخص نمایید که آیا لزومی به تصحیح و در نظر گرفتن اختلاف بین "دما و فشار محیطی در زمان کالیبراسیون دبی‌سنج" و "دما و فشار محیطی در زمان نمونه برداری" وجود دارد یا خیر. اگر با انجام ندادن چنین تصحیحی، احتمال وجود خطای بالاتر از $\pm 5\%$ وجود داشته باشد در این صورت، تصحیح یاد شده حتماً باید انجام گیرد. اگر تصحیح یاد شده اعمال گردد، در این صورت، فشار و دمای محیطی را در جایی که دبی‌سنج (به بند ۴-۱-۶ مراجعه شود) کالیبره شده است، اندازه‌گیری کرده و یادداشت نمایید.

یادآوری - یک نمونه از تصحیح دما و فشار مربوط به دبی برای یک دبی‌سنج با سطح متغیر و افت فشار ثابت، در بند ۲-۱-۹ ارائه شده است.

۲-۷ آماده‌سازی تجهیزات نمونه برداری

مراحل زیر را در جایی که مقدار آلاینده‌گی توسط کادمیم در حد پایین باشد، انجام دهید.

۱-۲-۷ نمونه بردار (به بند ۱-۱-۶ مراجعه شود) را قبل از استفاده تمیز کنید. قطعات نمونه بردار را از هم جدا کرده و آن را در داخل محلول‌های شوینده‌ی آزمایشگاهی (به بند ۹-۵ مراجعه شود) فرو برده و سپس با آب (به بند ۱-۵ مراجعه شود) آن را آب‌کشی کرده و با پارچه جاذب خشک نمایید. اجازه دهید تا قطعات نمونه بردار قبل از مونتاژ، خشک گردند.

۲-۲-۷ صافی‌ها (به بند ۲-۱-۶ مراجعه شود) را در داخل نمونه بردارهای خشک و تمیز (به بند ۱-۲-۷ مراجعه شود) با استفاده از انبرک‌هایی با نوک صاف و تمیز قرار دهید (به بند ۵-۱-۶ مراجعه شود). هر کدام از نمونه بردارهای تحت بار را به وسیله لوله‌های پلاستیکی (به بند ۵-۱-۶ مراجعه شود) به یک پمپ نمونه برداری

(به بند ۶-۱-۳ مراجعه شود) متصل کرده و از عدم وجود نشتی اطمینان حاصل نمایید. پمپ نمونه برداری را روشن کرده و دبی سنج کالیبره شده (به بند ۶-۱-۴ مراجعه شود) را به گونه‌ای به نمونه بردار متصل کنید که دبی را در منافذ ورودی نمونه بردار اندازه گرفته و سپس سیستم را در دبی مناسب (به بند ۷-۱-۱ مراجعه شود) و با دقت $\pm 5\%$ تنظیم نمایید. پمپ نمونه بردار را خاموش کرده و نمونه بردار را با استفاده از یک پوشش محافظ آن، پوشانده یا درب ورودی نمونه را ببندید تا از آلودگی توسط کادمیم در طول انتقال به محل نمونه برداری جلوگیری گردد.

یادآوری- بعضی از انواع پمپ‌های نمونه برداری ممکن است نیاز به گرم کردن داشته باشند (در این خصوص به دستورالعمل تولیدکننده مراجعه شود).

۳-۷ جمع آوری نمونه

۱-۳-۷ برای نمونه برداری از افراد، نمونه بردار را در زیر یقه و در منطقه‌ی تنفسی و نزدیک دهان و بینی، به طور کلی جایی که از نظر عملی نصب آن امکان پذیر باشد، قرار دهید. سپس پمپ نمونه برداری را در داخل جیب قرار داده یا آن را به روشی که کمترین مزاحمت برای کارگر ایجاد نماید، برای مثال به کمربند (به بند ۶-۱-۵ مراجعه شود) یا دور کمر متصل نمایید. اما برای نمونه برداری از فضای ثابت، نمونه بردار را در محلی که مناسب نمونه برداری است، قرار دهید.

یادآوری- منطقه‌ی تنفسی مطابق با استاندارد EN 1540 (به مرجع [۵] در پیوست ب مراجعه شود) بوده و به عنوان فضای اطراف صورت کارگر جایی که تنفس می‌کند اطلاق می‌گردد. در یک تعریف فنی دقیق، منطقه‌ی تنفسی به نیم کره موجود در جلوی صورت افراد (به طور معمول، شعاع ۰٫۳ m در نظر می‌شود) قرار گرفته در قسمت جلویی صورت و در نقطه میانی خط ارتباط دهنده دو گوش گفته می‌شود. مبنای این نیمکره، صفحه‌ای است که از این خط، بالای سر و حلقوم می‌گذرد.

۲-۳-۷ هنگام شروع نمونه برداری، پوشش محافظ یا درپوش نمونه بردار را برداشته و پمپ نمونه بردار را روشن کنید. زمان را در شروع دوره نمونه برداری یادداشت کرده و اگر پمپ نمونه بردار دارای عقربه نشان دهنده‌ی زمان سپری شده باشد، آن را روی عدد صفر تنظیم کنید. در صورت لزوم (به بند ۷-۱-۳-۱ مراجعه شود) فشار و دمای محیطی را در شروع نمونه برداری با استفاده از دماسنج (به بند ۶-۱-۶ مراجعه شود) و فشارسنج (به بند ۶-۱-۷ مراجعه شود) اندازه گیری کرده و مقادیر را یادداشت کنید.

۳-۳-۷ با توجه به احتمال مسدود شدن صافی، عملکرد نمونه بردار را حداقل هر یک ساعت به طور مکرر پایش کنید. دبی را با دقت $\pm 5\%$ و با کمک یک دبی سنج کالیبره شده (به بند ۶-۱-۴ مراجعه شود) اندازه گرفته و در صورت لزوم (به بند ۷-۱-۳-۱ مراجعه شود) دما و فشار محیطی را با استفاده از دماسنج (به بند ۶-۱-۶ مراجعه شود) و فشارسنج (به بند ۶-۱-۷ مراجعه شود) اندازه گیری کرده و مقادیر را یادداشت کنید.

یادآوری - مشاهده‌ی منظم عقربه دبی‌سنج به شرط این که عقربه، زمانی که مقدار دبی، خارج از محدوده $\pm 5\%$ نسبت به مقادیر اسمی باشد درست کار نکردن سیستم را نشان دهد به عنوان یک روش قابل قبول جهت اطمینان از حفظ مؤثر دبی در پمپ نمونه‌برداری دبی ثابت است.

۴-۳-۷ نمونه‌برداری را خاتمه دهید. بررسی کنید که دبی در محدوده $\pm 5\%$ مقدار اسمی، در طول بازه زمانی نمونه‌برداری باشد. در غیر این صورت نمونه فاقد اعتبار است.

۵-۳-۷ در پایان دوره نمونه‌برداری (به بند ۷-۱-۲ مراجعه شود)، دبی را با استفاده از دبی‌سنج کالیبره شده (به بند ۴-۱-۶ مراجعه شود) و با دقت $\pm 5\%$ اندازه‌گیری کنید. پمپ نمونه‌برداری را خاموش کرده و دبی و زمان را یادداشت کنید. همچنین داده‌های مربوط به نشانگر زمان سپری شده را مشاهده کرده و اگر زمان سپری شده و فاصله زمانی بین روشن و خاموش کردن پمپ نمونه‌برداری، در محدوده $\pm 5\%$ نباشد در این صورت نمونه‌ها را بی‌اعتبار در نظر بگیرید. عدم قرارگیری داده‌ها در محدوده‌ی یاد شده نشان دهنده این است که پمپ نمونه‌برداری، در طول دوره نمونه‌برداری کار نکرده است. در این مرحله درپوش نمونه‌بردار یا پوشش محافظ آن را گذاشته و پمپ مربوطه را از نمونه‌بردار جدا کنید. در صورت لزوم (به بند ۷-۱-۳-۱ مراجعه شود)، دما و فشار محیطی را در پایان دوره نمونه‌برداری با استفاده از دماسنج (به بند ۶-۱-۶ مراجعه شود) و فشارسنج (به بند ۶-۱-۶ مراجعه شود) اندازه‌گیری کرده و مقادیر را یادداشت کنید.

۶-۳-۷ مشخصات نمونه و تمامی داده‌های نمونه‌برداری مربوطه را با دقت یادداشت کنید (به بند ۱۱ مراجعه شود). دبی متوسط را با استفاده از عمل میانگین‌گیری میزان دبی‌های اندازه‌گیری شده در طول دوره نمونه‌برداری محاسبه کرده و در صورت لزوم (به بند ۷-۱-۳-۱ مراجعه شود)، فشار و دمای محیطی را محاسبه کنید. حجم هوای نمونه‌برداری شده (بر حسب لیتر) را در فشار و دمای محیطی و با ضرب دبی میانگین (بر حسب لیتر بر دقیقه) در زمان نمونه‌برداری (بر حسب دقیقه) محاسبه کنید.

۷-۳-۷ در هر مجموعه ده‌تایی از نمونه‌ها، دو عدد صافی استفاده نشده مشابه آنچه که برای جمع‌آوری نمونه مورد استفاده قرار گرفته است را برای آنالیز ارسال کنید. این صافی‌های شاهد را تحت روش‌های اجرایی کاملاً مشابه با نمونه، قرار داده ولی هوا را از وسط آن‌ها عبور ندهید.

۴-۷ حمل و نقل نمونه

مراحل زیر را در جایی که مقدار آلودگی توسط کادمیم در حد پایین باشد، انجام دهید.

۱-۴-۷ برای نمونه‌بردارهایی که کسر مورد نیاز ذرات معلق موجود در هوا را بر روی صافی جمع‌آوری می‌کنند (به یادآوری ۲ در بند ۶-۱-۱ مراجعه شود)، صافی را با کمک نوک صافی انبرک‌های تمیز (به بند ۶-۱-۵ مراجعه شود) از نمونه‌بردار جدا کرده و آن را در یک جعبه‌ی برچسب‌دار حمل‌کننده صافی (به بند ۶-۱-۵ مراجعه شود) قرار داده و درپوش آن را بگذارید.

۲-۴-۷ برای نمونه‌بردارهایی که دارای جعبه صافی داخلی (به یادآوری ۲ در بند ۶-۱-۱ مراجعه شود) باشند، جعبه مربوط به صافی را از هر کدام از نمونه‌بردارها جدا کرده و سپس به وسیله یک گیره‌ی حمل و نقل داده شده توسط تولیدکننده آن را بسته و به طور مناسب روی آن برچسب بزنید.

۳-۴-۷ برخی از نمونه‌بردارها به گونه‌ای طراحی می‌شوند که ذرات معلق موجود در هوا که از منافذ ورودی آن‌ها عبور می‌کنند، تشکیل کسر قابل استنشاق را می‌دهند اما این نمونه‌بردارها، جعبه صافی داخلی ندارند (به یادآوری ۲ در بند ۶-۱-۱ مراجعه شود). برخی از نمونه‌بردارها نیز دارای جعبه صافی یک‌بار مصرف هستند. در این گونه نمونه‌بردارها پس از نمونه‌برداری، جهت آنالیز نمونه، نمونه را در داخل نمونه‌برداری که در آن جمع-آوری شده است به آزمایشگاه منتقل کنید.

۴-۴-۷ جعبه‌های انتقال صافی (به بند ۷-۴-۱ مراجعه شود)، جعبه‌های صافی نمونه‌بردار (به بند ۷-۴-۲ مراجعه شود) یا نمونه‌بردارها (به بند ۷-۴-۳ مراجعه شود) را در داخل ظرفی قرار دهید که بدین منظور و جهت جلوگیری از صدمات احتمالی به نمونه‌ها در حین نقل و انتقال و اطمینان از جابجایی مناسب، طراحی شده و به منظور اطمینان از به کار بردن مناسب، برچسب گذاری شده است.

۸ روش اجرایی آنالیز

۱-۸ تمیز کردن ظروف شیشه‌ای و بطری‌های پلی پروپیلن

۱-۱-۸ به منظور حذف هر گونه ماده شیمیایی یا چربی باقیمانده روی ظروف شیشه‌ای، آن‌ها را قبل از استفاده با غوطه‌ورسازی در محلول شوینده آزمایشگاهی (به بند ۵-۹ مراجعه شود) تمیز کرده و سپس تمامی قسمت‌های آن را با استفاده از آب شستشو دهید (به بند ۵-۱ مراجعه شود).

۲-۱-۸ پس از تمیز کردن مقدماتی (به بند ۸-۱-۱ مراجعه شود)، همه بشرهای استفاده شده در روش اجرایی هضم نمونه که در بند ۸-۲-۲ ذکر گردید را با استفاده از نیتریک اسید داغ تمیز کنید. به میزان یک سوم ظرفیت بشر را با نیتریک اسید غلیظ (به بند ۵-۲ مراجعه شود) پر کرده و پس از پوشاندن آن با شیشه ساعت (به بند ۶-۲-۱-۲ مراجعه شود)، بشر را روی هیتر در دمای 150°C (به بند ۶-۲-۴ مراجعه شود)، در زیر هود به مدت ۱ h حرارت دهید. پس از این مدت، بشر را سرد کرده و کل بشر را با آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود) آبکشی کنید.

۳-۱-۸ پس از تمیز کردن مقدماتی (به بند ۸-۱-۱ مراجعه شود)، همه ظروف شیشه‌ای به غیر از بشرهای استفاده شده در روش هضم نمونه (به بند ۸-۲-۲ مراجعه شود) را با غوطه‌ورسازی در نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۹ (به بند ۵-۴ مراجعه شود) به مدت حداقل ۲۴ h تمیز کرده و سپس کل ظروف شیشه‌ای را با آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود) آبکشی کنید.

۴-۱-۸ کل ظروف شیشه‌ای را که برای آنالیز کادمیم در این روش اختصاص داده شده‌اند و از قبل با روش-های اجرایی تمیزسازی مندرج در بندهای ۱-۱-۸، ۲-۱-۸ و ۳-۱-۸ تمیز شده‌اند، ابتدا با نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۹ (به بند ۴-۵ مراجعه شود) و سپس با آب (به بند ۱-۵ مراجعه شود)، آبکشی کنید.

۵-۱-۸ بطری‌های پلی پروپیلن (به بند ۲-۲-۶ مراجعه شود) را قبل از استفاده، با روش غوطه‌ورسازی در نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۹ (به بند ۴-۵ مراجعه شود) به مدت حداقل ۲۴ h تمیز کرده و سپس آن‌ها را با آب (به بند ۱-۵ مراجعه شود)، آبکشی کنید.

۲-۸ تهیه محلول‌های نمونه و محلول‌های آزمون شاهد

۱-۲-۸ جعبه‌های انتقال صافی (به بند ۱-۴-۷ مراجعه شود)، جعبه‌های صافی نمونه (به بند ۲-۴-۷ مراجعه شود) یا نمونه‌بردارها (به بند ۳-۴-۷ مراجعه شود) را باز کرده و هر یک از صافی‌ها را با استفاده از انبرک‌هایی با نوک صاف و تمیز (به بند ۵-۱-۶ مراجعه شود)، به داخل بشرهای مجزای ۵۰ ml برچسب‌دار (به بند ۱-۱-۲-۶) و تمیز منتقل کنید. اگر نمونه‌بردار استفاده شده از نوعی باشد که ذرات موجود در هوا که روی سطوح داخلی جعبه صافی نمونه‌بردار یا نمونه‌بردار ترسیب می‌شوند، بخشی از نمونه را تشکیل دهند (به یادآوری ۲ در بند ۱-۱-۶ مراجعه شود)، در این صورت هر گونه ماده معلق چسبیده به سطوح داخلی نمونه‌بردار را با کمک حداقل حجم آب (به بند ۱-۵ مراجعه شود) در داخل بشر، شستشو دهید. از روش اجرایی مشابه برای صافی‌های شاهد استفاده کنید (به بند ۷-۳-۷ مراجعه شود).

۲-۲-۸ مقدار ۵ ml از محلول نیتریک اسید رقیق با نسبت ۱+۱ (به بند ۳-۵ مراجعه شود) را در بشرهای جداگانه ریخته و پس از گذاشتن شیشه ساعت (به بند ۲-۱-۲-۶ مراجعه شود)، آن‌ها را در زیر هود تا حدود ۱۵۰ °C (به یادآوری ۱ در بند ۲-۲-۸ مراجعه شود)، روی هیتر (به بند ۴-۲-۶ مراجعه شود) حرارت دهید تا صافی‌ها حل شده و حجم محلول به حدود ۱ ml کاهش یابد. سپس بشرها را از روی هیتر بردارید. اجازه دهید محلول‌ها سرد گردند.

یادآوری ۱- مقدار دمای واقعی هیتر در حد دمای بحرانی نیست. در واقع، دمای ۱۵۰ °C در حدی است که مایع با سرعت مناسب به بخار تبدیل شود. در نتیجه این دما به اندازه‌ای نیست که باعث تبخیر کل محلول و سوزاندن مقادیر باقیمانده در داخل بشر شود.

یادآوری ۲- اگر از صافی‌های با الیاف کوارتزی یا شیشه‌ای استفاده گردد (به یادآوری بند ۲-۱-۶ مراجعه شود) در این صورت، لازم است از تجهیزات آزمایشگاهی از جنس پلی تترا فلئورو اتیلن استفاده گردد و به منظور حل کردن این صافی‌ها، محلول هیدروفلوئوریک اسید قبل از افزودن نیتریک اسید رقیق با نسبت ۱+۱ افزوده شود. در چنین شرایطی، روش اجرایی شرح داده شده در بند ۱-۳-۸ باید برای آماده‌سازی محلول‌های کالیبراسیون در هیدروفلوئوریک اسید رقیق با نسبت ۱+۹ (به یادآوری بند ۳-۸ مراجعه شود)، اصلاح گردد. بعلاوه، اگر محلول‌های آزمون، با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله مورد آنالیز قرار گیرند، در این صورت استفاده از مهپاش مقاوم به محلول‌های هیدروفلوئوریک اسید، الزامی است.

خطر - هیدروفلوئوریک اسید غلیظ و بخار هیدروژن فلوراید، به شدت خورنده و سمی بوده و هیدروفلوئوریک اسید رقیق شده می‌تواند موجب سوختگی‌های جدی و به شدت دردناک شده و ممکن است تا $h\ 24$ پس از تماس با این ماده، توسط فرد احساس نگردد. به همین دلیل از تماس آن با پوست یا چشم یا استنشاق بخارات آن اجتناب کنید. هنگام کار با هیدروفلوئوریک اسید تغلیظ شده یا رقیق شده از تجهیزات حفاظت فردی (برای مثال: دستکش، محافظ صورت، عینک‌های ایمنی و...) استفاده کنید. کار با هیدروفلوئوریک اسید باید در زیر هود انجام گیرد. ژل پادزهر هیدروفلوئوریک اسید حاوی کلسیم گلوکونات باید در طول کار با هیدروفلوئوریک اسید و $h\ 24$ پس از آن در دسترس کارگران باشد تا در صورت احساس سوزش از آن استفاده نمایند.

۸-۲-۳ با دقت کامل، شیشه ساعت و لبه‌های هر کدام از بشرها را با مقدار کمی از آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود) آبکشی نموده و هر کدام از محلول‌ها را به داخل بالن ژوژه تک نشانه‌ای $ml\ 10$ منتقل کنید (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود).

در صورت نیاز، هر گونه ذره معلق حل نشده را با کمک یک صافی سلولزی که از قبل توسط نیتریک اسید رقیق شده با نسبت $1+9$ (به بند ۵-۴ مراجعه شود) شسته شده و سپس با آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود) آبکشی شده است، جدا کنید.

درنهایت، بالن را تا خط نشانه و به وسیله آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود) پر کرده و به هم بزنید.

۸-۳ آنالیز با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای

یادآوری - آزمون‌های آزمایشگاهی (به مرجع [۲] در پیوست ب مراجعه شود) نشان داده‌اند که اندازه‌گیری‌های جذب اتمی شعله‌ای مربوط به کادمیم، با تغییرات غلظت‌های نیتریک اسید در محدوده $1+19$ تا $1+3$ تحت تأثیر قرار نمی‌گیرند. با این حال، مطابقت بین نمونه و ماتریس‌های استاندارد، تا جایی که این مطابقت به طور منطقی قابل اجرا باشد، به عنوان یک روش آزمایشگاهی خوب به حساب می‌آید.

۸-۳-۱ تهیه محلول‌های کالیبراسیون

حداقل شش محلول کالیبراسیون را که شامل محلول کالیبراسیون بدون کادمیم (به بند ۵-۴-۷ در استاندارد ISO 6955 مراجعه شود) است تهیه کنید. این محلول‌ها باید محدودی صفر تا $1/10\ \mu g$ از کادمیم در هر میلی‌لیتر را پوشش دهند. مقدار $ml\ 20$ از نیتریک اسید رقیق شده با نسبت $1+1$ (به بند ۵-۳ مراجعه شود) را به بالن ژوژه‌های $ml\ 100$ (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود) مجزا و برچسب‌گذاری شده بیفزایید. با کمک یک پیپت (به بند ۶-۲-۱-۳ مراجعه شود)، به دقت، حجم مناسبی از محلول استاندارد کاری کادمیم A (به بند ۵-۶ مراجعه شود) را به هر بالن اضافه کرده و با استفاده از آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود)، بالن را تا خط نشانه پر کرده و با گذاشتن درپوش بالن آن را به هم بزنید. هر هفته، محلول‌های کالیبراسیون تازه تهیه کنید.

یادآوری - محدوده‌ی محلول‌های کالیبراسیون، به صورت یک دستورالعمل ارائه می‌گردد. حد بالایی مربوط به محدوده‌ی کاری، به طول موج استفاده شده و سایر پارامترهای ابزاری که حساسیت و خطی بودن کالیبراسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهند، بستگی دارد.

بنابراین محدوده‌ی محلول‌های کالیبراسیون ممکن است متفاوت باشد. اما اگر هیچ تغییری وجود نداشته باشد، در این صورت باید اطمینان حاصل گردد که پاسخ طیف‌سنج نوری در محدوده‌ی جایگزین غلظت‌های انتخابی به گونه‌ای باشد که مطابق با محدوده‌ی مربوط به انحناء^۱ نشان داده شده در یادآوری بند ۸-۳-۲-۳ باشد.

۸-۳-۲ کالیبراسیون

۸-۳-۲-۱ طیف‌سنج جذب اتمی (به بند ۶-۲-۵ مراجعه شود) را به منظور اندازه‌گیری جذب در طول موج ۲۲۸٫۸ nm، با استفاده شعله اکساینده‌ی استیلن/ هوا راه‌اندازی کنید. در صورت لزوم، از تصحیحات اولیه به منظور اصلاح میرایی نامعین (به بند ۵-۱-۵ در استاندارد ISO 6955 مراجعه شود) استفاده کنید. در مورد پارامترهای ویژه مربوط به کارکرد دستگاه‌ها، از توصیه‌های تولیدکننده تبعیت کنید.

یادآوری- از خط جذبی ۲۲۸٫۸ nm مربوط به کادمیم که در این استاندارد مشخص شده است، استفاده کنید چراکه تنها خط جذبی جایگزین کادمیم، ۳۲۶٫۱ nm است که حساسیت خیلی پایین‌تری را نشان می‌دهد. حساسیت، به عنوان غلظت مورد نیاز برای ایجاد پیام جذبی معادل ۱٪ یا ۰٫۰۴۴ واحد جذب می‌باشد که در خط جذبی ۲۲۸٫۸ nm برای کادمیم در حدود ۰٫۰۲ µg Cd/ml است.

۸-۳-۲-۲ طیف‌سنج را در حالی که محلول کالیبراسیون عاری از کادمیم، به داخل شعله پاشیده می‌شود (به بند ۸-۳-۱ مراجعه شود)، روی عدد صفر تنظیم کنید (این روش را به طور منظم در طول فرایند کالیبراسیون تکرار کرده و در صورت تغییر تنظیمات، مجدداً آن‌ها را روی عدد صفر تنظیم نمایید). سپس محلول‌های کالیبراسیون را به داخل شعله، پاشیده (به بند ۸-۳-۱ مراجعه شود) و اندازه‌گیری‌های جذب مربوط به هر محلول را انجام دهید.

یادآوری- استفاده از نمونه‌بردار خودکار برای ورود محلول‌های کالیبراسیون به داخل طیف‌سنج جذب اتمی، ممکن است دقت اندازه‌گیری‌های جذبی را بهبود بخشیده و حجم محلول مصرفی را کاهش دهد.

۸-۳-۲-۳ برای تجهیزات کنترل شده با رایانه‌های شخصی یا ریز پردازنده‌ها، از الگوریتم مناسب برای ایجاد تابع کالیبراسیون استفاده کنید. برای تجهیزاتی که فاقد این قابلیت می‌باشند، نمودار کالیبراسیون را با رسم جذب محلول‌های کالیبراسیون نسبت به غلظت کادمیم (بر حسب µg/ml) در محلول‌های مربوطه تهیه کنید.

یادآوری- به طور کلی بهتر است در ناحیه خطی مربوط به کالیبراسیون جذب اتمی، جایی که میزان جذب، متناسب با غلظت کادمیم در محلول می‌باشد، کار کنید. اگر چه، کار در مقدار مشخصی از انحناء موجود در نمودار کالیبراسیون، می‌تواند قابل تحمل بوده اما به طور ایده‌ال، شیب ۲۰٪ بالایی در منحنی کالیبراسیون، نباید کمتر از ۷۰٪ شیب ۲۰٪ انتهایی محاسبه شده با روش مشابه باشد. اگر کالیبراسیون به دست آمده، مطابق با این محدوده‌ها بر روی منحنی نباشد، در این صورت توصیه می‌گردد که محلول‌های استاندارد جدید با غلظت‌های کادمیم کمتر از غلظت‌های توصیه شده در بند ۸-۳-۱ تهیه گردد.

۳-۳-۸ سنجش

۱-۳-۳-۸ طیف‌سنج را در حالی که محلول کالیبراسیون عاری از کادمیم، به داخل شعله پاشیده می‌شود (به بند ۱-۳-۸ مراجعه شود) روی عدد صفر تنظیم کنید (این روش را به طور منظم در طول فرایند سنجش، تکرار کرده و در صورت تغییر تنظیمات، مجدداً آن‌ها را روی عدد صفر تنظیم نمایید). سپس محلول نمونه و محلول آزمون شاهد (به بند ۳-۲-۸ مراجعه شود) را به داخل شعله پاشیده و اندازه‌گیری‌های جذب مربوط به هر محلول را انجام دهید. برای تجهیزات کنترل شده با رایانه‌های شخصی یا ریزپردازنده‌ها، از تابع کالیبراسیون (به بند ۳-۲-۳-۸ مراجعه شود) برای محاسبه غلظت کادمیم در محلول‌های نمونه استفاده کرده و بازخوانی مستقیمی از نتایج بر حسب واحدهای غلظت به دست آورید. برای تجهیزاتی که فاقد این قابلیت هستند با استفاده از نمودار کالیبراسیون، غلظت کادمیم را در محلول‌های نمونه تعیین کنید (به بند ۳-۲-۳-۸ مراجعه شود).

یادآوری- استفاده از نمونه‌بردار خودکار برای ورود محلول‌های نمونه به داخل طیف‌سنج جذب اتمی، ممکن است دقت اندازه‌گیری‌های جذبی را بهبود بخشیده و حجم محلول مصرفی را کاهش دهد.

۲-۳-۳-۸ پس از هر پنج تا ده محلول نمونه، محلول کالیبراسیون مربوط به محدوده میانی را پاشیده و اندازه‌گیری‌های جذب را انجام دهید. اگر این اندازه‌گیری‌ها نشان دهد که حساسیت، بیش از $\pm 5\%$ تغییر کرده است، در این صورت از یکی از اقدامات تصحیحی زیر استفاده کنید:

از امکانات نرم‌افزاری موجود در کامپیوترهای شخصی یا ریزپردازنده‌ها برای تصحیح تغییرات حساسیت استفاده کرده یا آنالیز را به تعویق انداخته و طیف‌سنج را مطابق با بندهای ۲-۲-۳-۸ و ۳-۲-۳-۸، مجدداً کالیبره کنید. در هر دو مورد، برای هر دوره زمانی که تغییر حساسیت اتفاق افتاده است، محلول‌های نمونه را مجدداً آنالیز کنید.

۳-۳-۳-۸ اگر غلظت کادمیم پایین باشد، بررسی را با استفاده از گسترش مقیاس انجام دهید، چرا که در برخی موارد این عمل می‌تواند دقت اندازه‌گیری را در نزدیکی حد تشخیص بهبود دهد.

۴-۳-۳-۸ اگر غلظت کادمیم بالا باشد، به منظور دستیابی به غلظتی در محدوده کالیبراسیون، محلول‌های نمونه را رقیق کنید (به بند ۳-۲-۸ مراجعه شود). محلول‌های رقیق را به گونه‌ای تهیه کنید که غلظت نهایی نیتریک اسید، معادل $1+9$ شده و ضریب رقت، F ، را ثبت کنید.

۵-۳-۳-۸ غلظت متوسط کادمیم را در محلول‌های آزمون شاهد، محاسبه کنید.

۶-۳-۳-۸ اگر غلظت کادمیم در محلول‌های نمونه (به بند ۳-۲-۸ مراجعه شود)، کمتر از $0.05 \mu\text{g/ml}$ باشد، آنالیز را با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی الکتروترمال (به بند ۴-۸ مراجعه شود) تکرار کنید، چرا که این روش، اندازه‌گیری‌های دقیق‌تری را در غلظت‌های پایین، فراهم می‌کند.

۴-۸ آنالیز با استفاده از طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال

یادآوری - کادمیم به مقدار کم در محیط وجود دارد، بنابراین، به منظور جلوگیری از آلودگی تجهیزات آزمایشگاهی، استفاده از استانداردهای سخت‌گیرانه پاکیزگی، ضروری است. این مطلب، به ویژه به هنگام طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال، حائز اهمیت است، چرا که این روش، حد تشخیص بسیار پایینی را نشان می‌دهد. باید قبل از استفاده مطابق بند ۸-۱، از پاک بودن ظروف شیشه‌ای اطمینان حاصل نمود و ظروف نمونه‌بردار خودکار (به بند ۶-۲-۷ مراجعه شود)، تا زمانی که مورد نیاز باشد، در نیتریک اسید رقیق شده با نسبت ۱+۹، قرار داده شوند (به بند ۵-۴ مراجعه شود).

۱-۴-۸ آماده‌سازی محلول‌های کالیبراسیون کاری

۱-۱-۴-۸ یک محلول کالیبراسیون کاری را با غلظت ۲/۵ نانوگرم کادمیم در میلی‌لیتر تهیه کنید. با استفاده از یک پیپت (به بند ۶-۲-۱-۳ مراجعه شود)، به دقت، ۲۵۰ μl از محلول استاندارد کاری کادمیم B (به بند ۵-۷ مراجعه شود) را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ ml بیفزایید (به بند ۶-۲-۱-۵ مراجعه شود). در حدود ۵۰ ml آب (به بند ۵-۱ مراجعه شود) و ۲۰ ml نیتریک اسید رقیق شده به نسبت ۱+۱ (به بند ۵-۳ مراجعه شود)، به آن اضافه کرده و آن را به هم بزنید تا حل شود. اجازه دهید بالن سرد شود، آن را تا خط نشانه، با آب به حجم برسانید (به بند ۵-۱ مراجعه شود)، درب آن را بسته، به هم بزنید تا حل شود.

هر هفته، محلول را به صورت تازه تهیه کنید.

۲-۱-۴-۸ با استفاده از روش اجرایی در بند ۸-۱-۴-۱ و با حذف ۲۵۰ ml محلول استاندارد کاری کادمیم، یک محلول کالیبراسیون کاری شاهد، تهیه کنید. هر هفته، یک محلول تازه تهیه کنید.

۲-۴-۸ کالیبراسیون و سنجش

۱-۲-۴-۸ طیفسنج جذب اتمی (به بند ۶-۲-۵ مراجعه شود) و اتم ساز الکتروترمال (به بند ۶-۲-۶ مراجعه شود) را برای سنجش کادمیم در طول موج ۲۲۸,۸ nm، با استفاده از تصحیح زمینه به منظور تصحیح میرایی نامعین (به بند ۵-۱-۵ در استاندارد ISO 6955 مراجعه شود)، راه‌اندازی کنید. برای پارامترهای عملکردی خاص، از توصیه‌های تولیدکننده، تبعیت کنید.

یادآوری - تفاوت پارامترهای عملکردی در ابزار مختلف، برای طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال، به طور قابل توجهی، بسیار بیشتر از طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای است. نمونه‌ای از پارامترهای عملکردی، در پیوست الف، آورده شده است. جرم مشخصه، به صورت تعداد پیکوگرم‌های مورد نیاز برای ۰,۰۰۴۴ ثانیه جذب، تعریف می‌شود که به طور معمول برای کادمیم، در حدود ۱ pg است. این مقدار، معادل غلظت محلول نمونه، معادل ۰,۰۵ ng کادمیم به ازاء هر میلی‌لیتر کادمیم برای ۲۰ μl حجم تزریق محلول نمونه است.

۲-۲-۴-۸ نمونه‌بردار خودکار را برای تهیه محلول‌های مرجع زمینه تصحیح شده، محلول‌های نمونه و محلول‌های آزمون شاهد، در محل، بر روی یک صفحه گرافیت پیرولیتی که در لوله گرافیت پوشش داده شده‌ی پیرولیتی در اتم ساز الکتروترمال نصب شده است، برنامه‌ریزی کنید. برای تحت پوشش قرار دادن محدوده صفر تا

۲٫۵ ng کادمیم در میلی‌لیتر، با استفاده از محلول کالیبراسیون کاری (به بند ۸-۴-۱-۱ مراجعه شود)، محلول شاهد کالیبراسیون کاری (به بند ۸-۴-۱-۲ مراجعه شود) و محلول زمینه تصحیح شده (به بند ۸-۵ مراجعه شود)، حداقل شش محلول کالیبراسیون زمینه تصحیح شده را تهیه کنید. نمونه زمینه تصحیح شده و محلول‌های آزمون شاهد را با استفاده از محلول‌های نمونه، محلول‌های آزمون شاهد (به بند ۸-۲-۳ مراجعه شود) و محلول زمینه تصحیح شده (به بند ۸-۵ مراجعه شود)، تهیه کنید. (به جدول الف-۲ برای حجم‌های تزریق نمونه‌بردار خودکار نوعی، مراجعه شود).

یادآوری ۱- روش شرح داده شده در بالا، می‌تواند مطابق با طراحی جایگزین اتم ساز الکتروترمال، متغیر باشد (به یادآوری در بند ۶-۲-۶ مراجعه شود).

یادآوری ۲- می‌توان به عنوان جایگزینی برای آماده‌سازی در محل توسط نمونه‌بردار خودکار، محلول‌های نمونه و کالیبراسیون زمینه تصحیح شده را در بالن ژوژه، تهیه نمود (به بند ۶-۲-۵ مراجعه شود).

یادآوری ۳- اگر نتایج به دست آمده توسط طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای، حاکی از آن باشد که غلظت کادمیم، بیشتر از حد بالای محدوده کالیبراسیون در طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال است (به بند ۸-۴-۲-۲ مراجعه شود)، محلول‌های نمونه باید قبل از آنالیز توسط طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال (به بند ۸-۳-۳-۶ مراجعه شود)، رقیق شوند (به بند ۸-۴-۲-۶ مراجعه شود).

۸-۴-۲-۳ مراحل تحلیلی را در ریزپردازنده یا کامپیوتر شخصی، راه‌اندازی کنید. تعداد مناسب تکرار آنالیزها را برای هر محلول، مشخص کنید و بعد از هر پنج تا ده محلول نمونه، به ترتیب، محلول شاهد کالیبراسیون و محلول کالیبراسیون محدوده میانی را به منظور پایش تغییرات مبنا و تغییر حساسیت وارد کنید.

۸-۴-۲-۴ محلول کالیبراسیون کاری (به بند ۸-۴-۱-۱ مراجعه شود)، محلول شاهد کالیبراسیون کاری (به بند ۸-۴-۱-۲ مراجعه شود)، محلول تصحیح کننده زمینه (به بند ۸-۵ مراجعه شود) و محلول‌های نمونه (به بند ۸-۲-۳ مراجعه شود) را در ظروف مجزای نمونه‌برداری خودکار شسته شده با اسید (به بند ۶-۲-۷ مراجعه شود)، قرار داده و در صورت لزوم، در گردونه‌ی نمونه‌بردار خودکار، جای‌گذاری کنید. برای حصول کالیبراسیون و خواندن مستقیم نتایج شاهد و نمونه، برحسب نانوگرم کادمیم بر میلی‌لیتر، محلول‌های نمونه و کالیبراسیون زمینه تصحیح شده را با استفاده از ریزپردازنده یا نرم‌افزار کامپیوتر شخصی، آنالیز نمایید.

۸-۴-۲-۵ اگر تغییرات مبنا در طول آنالیز بالا باشد یا اگر حساسیت، بیشتر از $\pm 5\%$ تغییر پیدا کند در این صورت از یکی از اقدامات تصحیحی زیر استفاده کنید:

از امکانات نرم‌افزاری مربوط به کامپیوترهای شخصی یا ریزپردازنده‌ها برای تصحیح تغییرات حساسیت استفاده کرده یا آنالیز را به تعویق انداخته و طیف‌سنج را مطابق با بند ۸-۴-۲-۴ مجدداً کالیبره کنید. در هر دو مورد، برای هر دوره زمانی که تغییر حساسیت اتفاق افتاده است محلول‌های نمونه را مجدداً آنالیز کنید.

۸-۴-۲-۶ اگر غلظت‌های کادمیم، بالاتر از حد بالایی محدوده‌ی کالیبراسیون باشد (به بند ۸-۴-۲-۲ مراجعه شود) در این صورت محلول‌های نمونه را به منظور رسیدن به محدوده کالیبراسیون رقیق کرده و آنالیز را تکرار

کنید. تمامی فرایندهای رقیق‌سازی را به گونه‌ای انجام دهید که غلظت نهایی نیتریک اسید، ۱+۹ گردیده و ضریب رقت F را یادداشت کنید.

یادآوری - به طور متناوب، غلظت کادمیم ممکن است با استفاده از کسری از محلول نمونه که کاهش یافته است (به جدول الف-۲ مراجعه شود)، در محدوده‌ی کالیبراسیون قرار گیرد.

۸-۴-۲-۷ غلظت متوسط کادمیم موجود در محلول‌های آزمون شاهد را محاسبه کنید.

۵-۸ تخمین محدوده‌ی تشخیص دستگاهی

۸-۵-۱ محدوده‌ی تشخیص دستگاهی (به یادآوری ۲ بند ۸-۵-۳ مراجعه شود) را تحت شرایط تجزیه‌ای و کاری و با روش اجرایی مندرج در بندهای ۸-۵-۲ و ۸-۵-۳ تخمین زده و هر زمان این شرایط تغییر پیدا کرد در این صورت روش‌های یاد شده را تکرار نمایید.

۸-۵-۲ محلول مرجع با غلظت $0.1 \frac{\mu g}{ml} Cd$ را برای آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای و محلول مرجع با غلظت $0.1 \frac{ng}{ml} Cd$ را برای آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای با رقیق کردن محلول استاندارد کاری کادمیم B (به بند ۵-۷ مراجعه شود) تهیه کنید. فرایند رقیق‌سازی را به گونه‌ای انجام دهید که غلظت نیتریک اسید نهایی ۱+۹ باشد.

۸-۵-۳ حداقل بیست اندازه‌گیری جذبی را بر روی محلول مرجع (به بند ۸-۵-۲ مراجعه شود) انجام داده و حد تشخیص دستگاه را با استفاده از روش‌های آماری استاندارد محاسبه کنید.

یادآوری ۱ - حد تشخیص در یک روش جذب اتمی، مطابق با بند ۶-۲-۳ در استاندارد ISO 6955 مشخص می‌گردد. هنگامی که غلظت آنالیت در جایی که مقدار جذب، k برابر نسبت به انحراف معیار مجموعه‌ای از داده‌های اندازه‌گیری شده‌ی مربوط به یک محلول باشد، در این صورت غلظت آن به صورت جداگانه ولی نزدیک به غلظت شاهد، قابل تشخیص می‌باشد (k به طور معمول ۲ یا ۳ در نظر گرفته می‌شود). در این استاندارد، مقدار k برابر با ۳ در نظر گرفته می‌شود.

یادآوری ۲ - حد تشخیص محاسبه شده از نتایج که مطابق با بندهای ۸-۵-۲ و ۸-۵-۳ است، به عنوان حد تشخیص دستگاهی می‌باشد. این حد تشخیص برای شناسایی تغییرات مربوط به عملکرد دستگاه بوده، اما حد تشخیص روش نیست. در نتیجه به احتمال زیاد، مقدار آن به دلیل این که فقط تغییرپذیری بین داده‌های دستگاهی را به حساب می‌آورد، به طور غیرواقعی پایین است. اندازه‌گیری‌های انجام گرفته روی یک محلول، تغییرپذیری مربوط به ماتریکس یا نمونه را به حساب نمی‌آورد. حد تشخیص واقعی‌تر برای روش تجزیه‌ای مندرج در این استاندارد، ممکن است با اندازه‌گیری حداقل ده محلول آزمون شاهد (محلول‌های شاهد) به دست آید (به بند ۷-۳-۷ مراجعه شود). انحراف معیار مربوط به اندازه‌گیری‌هایی که در فواصل زمانی طولانی‌تر از فواصل زمانی بین کالیبراسیون‌های پی در پی به دست آمده است، ممکن است برای تخمین حد تشخیص روش مورد استفاده قرار گیرد.

۹ گزارش نتایج

۱-۹ محاسبات

۱-۱-۹ غلظت جرمی کادمیم در نمونه‌ی هوا، ρ_{Cd} ، را بر حسب میلی‌گرم بر مترمکعب (به یادآوری بند ۱-۱-۹ مراجعه شود) در شرایط محیط و با استفاده از معادله زیر محاسبه کنید:

$$\rho_{Cd} = \frac{(\rho_{Cd,1} \cdot V_1 \cdot F) - (\rho_{Cd,0} \cdot V_0)}{V}$$

که در آن:

$\rho_{Cd,0}$ برابر است با میانگین غلظت کادمیم در محلول‌های آزمون شاهد (به بند ۵-۳-۳-۸ یا بند ۷-۲-۴-۸ مراجعه شود) بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر؛

$\rho_{Cd,1}$ برابر است با غلظت کادمیم در محلول نمونه (به بند ۱-۳-۳-۸ یا بند ۴-۲-۴-۸ مراجعه شود) بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر؛

V برابر است با حجم نمونه هوا بر حسب لیتر (به بند ۲-۱-۹ مراجعه شود)؛

V_0 برابر است با حجم محلول آزمون شاهد (۱۰ ml) بر حسب میلی‌لیتر (به بند ۳-۲-۸ مراجعه شود)؛

V_1 برابر است با حجم محلول نمونه (۱۰ ml) بر حسب میلی‌لیتر (به بند ۳-۲-۸ مراجعه شود)؛

F برابر با ضریب رقت است که در بند ۴-۳-۳-۸ یا بند ۶-۲-۴-۸ استفاده شده است (در صورت عدم رقیق‌سازی $F=1$ است).

یادآوری- توصیه می‌شود که برای غلظت‌های پایین کادمیم در هوا که به وسیله طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال تعیین می‌شود، غلظت محلول در معادله بالا که بر حسب نانوگرم بر میلی‌لیتر است بر حسب میکروگرم بر مترمکعب محاسبه گردد.

۲-۱-۹ در برخی موارد، اعمال تصحیح دما و فشار، برای دبی نمونه‌برداری مشخص لازم است (به بند ۲-۳-۱-۷ مراجعه شود). به عنوان مثال، چنین تصحیحی هنگامی لازم است که پمپ نمونه‌برداری مورد استفاده، دارای یک دبی‌سنج با سطح متغیر و افت فشار ثابت باشد که کالیبره شده و برای اندازه‌گیری دبی در بندهای ۲-۳-۷، ۳-۳-۷ و ۵-۳-۷ مورد استفاده قرار گیرد. در این مثال برای محاسبه حجم نمونه‌های هوا، از معادله زیر استفاده کنید.

$$V_{corr} = q_V \cdot t \sqrt{\frac{p_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1}}$$

که در آن:

V_{corr} برابر است با حجم تصحیح شده بر حسب لیتر؛

q_V برابر است با دبی متوسط بر حسب لیتر بر دقیقه؛

t برابر است با زمان نمونه‌برداری بر حسب دقیقه؛

p_1 برابر است با فشار محیطی در طول کالیبراسیون مربوط به دبی سنج پمپ نمونه‌برداری بر حسب کیلو پاسکال؛

p_2 برابر است با فشار محیطی میانگین در طول دوره نمونه برداری بر حسب کیلو پاسکال؛
 T_1 برابر است با دما در طول کالیبراسیون مربوط به دبی سنج پمپ نمونه برداری بر حسب کلونین؛
 T_2 برابر است با دمای میانگین در طول دوره‌ی نمونه برداری بر حسب کلونین
 سایر دبی‌سنج‌ها ممکن است نیاز به تصحیح تغییرات دما و فشار داشته باشند. در خصوص اعمال چنین تصحیح‌هایی، باید مطابق با دستورالعمل‌های تولیدکنندگان عمل گردد.

۳-۱-۹ در صورت لزوم (به بند ۱-۳-۱-۷ مراجعه شود)، غلظت جرمی کادمیم در نمونه‌ی هوا را در دما و فشار مرجع (۲۷۳ K و ۱۰۱٫۳ kPa به ترتیب) و با استفاده از معادله زیر محاسبه کنید:

$$\rho_{Cd,corr} = \rho_{Cd} \frac{101.3 T_2}{p_2 \times 273}$$

که در آن:

ρ_{Cd} برابر با غلظت جرمی کادمیم در نمونه‌ی هوا، در شرایط محیط است که بر حسب میلی‌گرم بر مترمکعب بوده و مطابق با بند ۱-۱-۹ محاسبه می‌گردد؛
 T_2 برابر با دمای میانگین در طول دوره نمونه برداری، بر حسب کلونین است؛
 p_2 برابر فشار متوسط محیطی میانگین در طول دوره نمونه برداری، بر حسب کیلو پاسکال است؛
 ۲۷۳ برابر با دمای مرجع بر حسب کلونین است؛
 ۱۰۱٫۳ برابر با فشار محیطی استاندارد بر حسب کیلو پاسکال است.

۲-۹ کارایی روش

۱-۲-۹ آزمون‌های آزمایشگاهی نشان دهنده این مسئله است که روش تجزیه‌ای، شیب قابل توجهی را نشان نمی‌دهد.

بازایی تجزیه‌ای متوسط صافی‌هایی با ظرفیت کادمیم معین از ۰٫۱۵ μg تا ۰٫۹۶ μg ، با استفاده از طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای به مقدار ۱۰۰٫۳٪ (به مرجع [۲] در پیوست ب مراجعه شود) و برای صافی‌هایی با ظرفیت کادمیم ۰٫۰۱ μg تا ۰٫۰۶ μg ، با استفاده از طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال، به مقدار ۹۷٫۹٪ (به مرجع [۲] در پیوست ب مراجعه شود) تعیین گردید.

یادآوری - اگر روش اجرایی خاکستر مرطوب که در بند ۲-۲-۸ به آن اشاره شد، برای هضم ترکیبات کادمیم معلق موجود در هوای محیط آزمون، غیر مؤثر بوده و از روش هضم جایگزین قوی‌تری، استفاده نشده باشد (به بند ۱-۱۰ مراجعه شود)، در این صورت، نتایج دارای شیب منفی قابل توجهی خواهند بود.

۲-۲-۹ در آزمون‌های آزمایشگاهی، مؤلفه‌ی مربوط به ضریب وارپاسیون روش، که از تغییرپذیری تجزیه‌ای ناشی می‌شود، *CVanalysis*، با استفاده از طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای، برای نمونه‌هایی در محدوده‌ی

۰/۱۵ µg تا ۱ µg، کمتر از ۱۰٪ و برای نمونه‌هایی در محدوده‌ی ۱ µg تا ۹۶ µg، کمتر از ۳٪ (به مرجع [۲]) در پیوست ب مراجعه شود)، تعیین گردیده است. این مؤلفه، برای نمونه‌هایی در محدوده‌ی ۰/۱ µg تا ۰/۶ µg، با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال، کمتر از ۵٪ تعیین شده است. این ضریب، میزان تکرارپذیری روش تجزیه‌ای را ارائه می‌دهد.

یادآوری - قابلیت تکرارپذیری روش جذب اتمی در سطح داده شده، به صورت سازگاری نزدیک بین نتایج متوالی که با استفاده از روش مشابه روی مواد یکسان و در شرایط یکسان آزمون (اپراتور یکسان، تجهیزات یکسان، مجموعه واکنشگرهای یکسان، آزمایشگاه یکسان) به دست آمده است مطابق با بند ۶-۲-۷ مندرج در استاندارد ISO 6955، تعیین می‌شود.

۳-۲-۹ همان‌طور که در استاندارد EN 482 مشخص شده است، عدم قطعیت کلی روش (به یادآوری ۱ مندرج در بند ۳-۲-۹ مراجعه شود)، برای نمونه‌هایی در محدوده‌ی ۰/۱۵ µg تا ۱ µg، با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای، کمتر از ۲۵٪ (به مرجع [۲]) در پیوست ب مراجعه شود) و برای نمونه‌هایی در محدوده‌ی ۱ µg تا ۹۶ µg، کمتر از ۱۵٪ (به مرجع [۲]) در پیوست ب مراجعه شود) تعیین گردیده است. این مؤلفه برای نمونه‌هایی که در محدوده‌ی ۰/۱ µg تا ۰/۶ µg باشند، با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال، کمتر از ۱۷٪ تعیین شده است.

در عدم قطعیت گفته شده، فرض بر این است که مقدار ضریب واریاسیون روش که از تغییرپذیری نمونه‌بردار (نمونه‌برداری داخلی)، CV_{inter} ، حاصل می‌گردد، ناچیز بوده و مقدار ضریب واریاسیون روش که از تغییرپذیری دبی، CV_{flow} ، حاصل می‌گردد، به ۵٪ محدود می‌شود (به بند ۷-۳-۴ مراجعه شود). این ارقام، در داخل ویژگی‌های مندرج در استاندارد EN 482، برای عدم قطعیت کلی اندازه‌گیری‌ها و مقایسه با مقادیر محدوده است (به یادآوری ۲ در بند ۳-۲-۹ مراجعه شود).

یادآوری ۱ - عدم قطعیت کلی (برای روش اندازه‌گیری یا یک دستگاه)، مطابق با استاندارد EN 482 (به مرجع [۵]) در پیوست ب مراجعه شود)، به عنوان کمیته مورد استفاده جهت تعیین کل عدم قطعیت مربوط به نتایج داده شده توسط یک دستگاه یا روش اندازه‌گیری، تعریف شده است.

این عدم قطعیت، به صورت نسبی و با ترکیب اریب و دقت و مطابق با معادله زیر بیان می‌گردد:

$$\frac{|\bar{X} - X_{ref}| + 2s}{X_{ref}} \times 100$$

که در آن:

\bar{X} برابر با مقدار میانگین مربوط به نتایج n تعداد اندازه‌گیری‌های تکرار شده است؛

X_{ref} برابر با غلظت مرجع پذیرفته شده یا واقعی است؛

s برابر با انحراف استاندارد مربوط به اندازه‌گیری‌ها است.

یادآوری ۲- کمیته فنی CEN (به استاندارد EN 482 مراجعه شود) الزامات عملکردی کلی را برای کارایی روش‌های اندازه‌گیری عوامل شیمیایی در هوای محیط کار شرح داده است. حدود بالایی قابلیت پذیرش مربوط به عدم قطعیت کل نسبی، برای تعدادی از اندازه‌گیری‌ها تعیین شده است و این حدود ممکن است به عنوان یک دستورالعمل در این استاندارد مورد استفاده قرار گیرد. الزامات تعیین شده توسط کمیته CEN برای انجام آزمون‌ها، نسبت به اندازه‌گیری‌هایی که برای مقایسه با مقادیر محدوده انجام می‌شود، سختگیری کمتری دارد. این الزامات برای اندازه‌گیری‌هایی که در محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ برابر مقدار محدوده‌ی مواجهه (عدم قطعیت کلی، کمتر از ۵۰٪) باشند، سختگیری کمتری، نسبت به اندازه‌گیری‌هایی دارند که در محدوده ۰/۵ تا ۲/۰ برابر مقدار محدوده‌ی مواجهه (عدم قطعیت کلی کمتر از ۳۰٪) انجام می‌گیرند.

۴-۲-۹ راندمان نمونه‌برداری صافی که برای جمع‌آوری ذرات معلق کادمیوم اکسید تولید شده در آزمایشگاه استفاده می‌گردد برابر با ۱/۰۰ (به مرجع [۳] در پیوست ب مراجعه شود) است.

۳-۹ حد تشخیص و محدوده کاری

حدود تشخیص کمی و کیفی دستگاهی برای کادمیم، به صورت سه برابر و ده برابر انحراف معیار مربوط به اندازه‌گیری‌های جذبی انجام گرفته در بند ۸-۵ است که به طور تقریبی $0.036 \mu\text{g/ml}$ و $0.12 \mu\text{g/ml}$ در طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای و 0.71 ng/ml و 0.24 ng/ml در طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال تخمین زده شده است (به مرجع [۲] در پیوست ب مراجعه شود). این مقدار برای نمونه‌ی هوا به حجم ۳۰ l و ۱۰ ml از محلول نمونه، متناظر با غلظت‌های $1.2 \mu\text{g/m}^3$ و $4 \mu\text{g/m}^3$ کادمیم در هوا، در روش طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای و $0.24 \mu\text{g/m}^3$ و $0.8 \mu\text{g/m}^3$ در روش طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال است.

۲-۳-۹ محدوده کاری روش در طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای، با به کارگیری روش اجرایی مرسوم و بدون انجام عملیات رقیق‌سازی برابر با $0.025 \mu\text{g}$ تا $0.25 \mu\text{g}$ کادمیم در هر نمونه و در طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال برابر با $0.125 \mu\text{g}$ تا $1.0 \mu\text{g}$ کادمیم در هر نمونه است.

۱۰ موارد خاص

۱-۱۰ اگر تردیدی در خصوص مناسب بودن روش اجرایی خاکستر مرطوب که در بند ۸-۲-۲ مشخص شده است، برای هضم ترکیبات کادمیم معلق که ممکن است در محیط آزمون حضور داشته باشند، وجود نداشته باشد در این صورت، مؤثر بودن این روش را با آنالیز توده‌ی نمونه که حاوی مقدار مشخصی از کادمیم به عنوان نماینده مواد در محیط آزمون است، تعیین کنید.

اگر بازده بازیابی کمتر از ۹۵٪ باشد، در این صورت از یک روش جایگزین، با هضم شدیدتر، که در این استاندارد ذکر نشده است، استفاده نمایید. برای جبران روش هضم به ظاهر غیر مؤثر، از ضریب تصحیح استفاده نکنید چون این عمل ممکن است موجب بروز نتایج نادرست گردد.

یادآوری - در طراحی آزمونی برای تعیین مؤثر بودن روش اجرایی خاکستر مرطوب، توزیع اندازه ذرات در یک توده‌ی نمونه، می‌تواند تأثیر مهمی در بازدهی انحلال آن داشته باشد. همچنین، مقادیر میکروگرم از مواد نسبتاً نامحلول، غالباً نسبت به مقادیر توده‌ای حلالیت بالاتری دارند.

۲-۱۰ سیلیکون تنها عنصری است که در اندازه‌گیری کادمیم با روش طیف‌سنجی جذب اتمی، ایجاد مزاحمت شیمیایی نمی‌کند (به مرجع [۴] در پیوست ب مراجعه شود). این عنصر با روش خاکستر مرطوب که در بند ۲-۲-۸ ذکر گردید، حل نمی‌گردد.

۳-۱۰ خط جذبی کادمیم، ۲۲۸٫۸ nm ، احتمالاً توسط خط جذبی آرسنیک (به مرجع [۴] در پیوست ب مراجعه شود)، تحت مزاحمت قرار می‌گیرد.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حاوی اطلاعات زیر باشد:

الف- تمامی جزئیات لازم برای شناسایی کامل نمونه‌ی هوا شامل تاریخ نمونه‌برداری، مکان نمونه‌برداری، نوع نمونه (از افراد یا مکان‌های ثابت)، یا مشخصات فردی که از منطقه‌ی تنفسی او نمونه‌برداری (برای نمونه‌برداری از افراد) انجام می‌گیرد یا منطقه‌ای در محیط شغلی که در آن نمونه‌برداری (برای نمونه‌برداری از مکان ثابت) انجام می‌گیرد؛

ب- ذکر شماره استاندارد ملی و روش طیف‌سنجی جذب اتمی استفاده شده (شعله‌ای یا الکتروترمال)؛

پ- نوع و قطر صافی استفاده شده؛

ت- نوع نمونه‌بردار استفاده شده؛

ث- نوع پمپ نمونه‌برداری استفاده شده و مشخصات آن؛

ج- نوع دبی‌سنج استفاده شده، استاندار اولیه‌ای که مطابق با آن کالیبره شده است، محدوده‌ی دبی جریان که دبی‌سنج کالیبره می‌گردد و در صورت لزوم، دما و فشار محیطی که در آن، کالیبره می‌شود (به بند ۲-۳-۱-۷-۱-۷ مراجعه شود)؛

چ- زمان شروع و پایان دوره نمونه‌برداری و طول دوره نمونه‌برداری بر حسب دقیقه؛

ح- دبی در شروع و پایان دوره نمونه‌برداری و دبی متوسط بر حسب لیتر بر دقیقه؛

خ- در صورت لزوم، دما و فشار متوسط محیطی در طول دوره نمونه‌برداری (به بند ۱-۳-۱-۷-۱-۷ مراجعه شود)؛

د- حجم هوای نمونه‌برداری شده در شرایط محیط، بر حسب لیتر؛

ذ- نام فرد جمع‌آوری کننده‌ی نمونه؛

ر- در صورت لزوم، غلظت جرمی کادمیم در نمونه‌ی هوا در شرایط محیط، بر حسب میلی‌گرم بر مترمکعب (به بند ۱-۳-۱-۷-۱-۷ مراجعه شود) که مطابق با دستورالعمل‌ها و استانداردهای ملی نسبت به شرایط مرجع (۲۰ °C یا ۲۵ °C) تنظیم شده است؛

ز- متغیرهای تجزیه‌ای استفاده شده در بند ۹-۱ برای محاسبه غلظت جرمی کادمیم در نمونه‌ی هوا که شامل غلظت کادمیم در محلول نمونه و محلول آزمون شاهد، حجم محلول نمونه و محلول آزمون شاهد، ضریب رقت است؛

ژ- تمامی مزاحمت‌هایی که وجود دارند؛

س- حد تشخیص تخمینی تحت شرایط تجزیه‌ای کاری (به بند ۸-۵-۳ مراجعه شود)؛

ش- هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ذکر نشده یا به صورت اختیاری در نظر گرفته شده است؛

ص- نام آنالیز کننده؛

ض- تاریخ آنالیز

پیوست الف

(اطلاعاتی)

متغیرهای عملیاتی نوعی برای اندازه‌گیری کادمیم با روش طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال

مُد: مساحت پیک

زمان یکپارچه‌سازی^۱: ۵ s

تصحیح زمینه: زیمان

حجم‌های تزریق: ۲۰ μ l از محلول نمونه یا مرجع و ۱۰ μ l از محلول تصحیح کننده زمینه

جدول الف-۱، پروفیل نمونه دما برای اندازه‌گیری کادمیم با روش طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال

مرحله	زمان لازم برای افزایش سرعت بر حسب ثانیه ^۲	زمان لازم برای توقف بر حسب ثانیه ^۳	دمای کوره بر حسب سلسیوس	دبی آرگون بر حسب میلی لیتر بر دقیقه	داده
۱ خشک کردن	۴۰	۳۰	۱۲۰	۳۰۰	
۲ خاکستر سازی	۱۰	۲۰	۸۵۰	۳۰۰	
۳ خنک شدن	۱	۱۵	۲۰	۳۰۰	
۴ اتم سازی	۰	۵	۱۶۵۰	۰	
۵ تمیز کردن	۱	۵	۲۶۰۰	۳۰۰	

1- Integration time

2- Ramp time

3- Hold time

جدول الف-۲، حجم‌های تزریقی نمونه‌بردار خودکار نوعی برای تهیه محلول‌های نمونه و مرجع با زمینه‌ی تصحیح شده

حجم محلول نمونه بر حسب میکرو لیتر	حجم محلول تصحیح شده‌ی زمینه بر حسب میکرو لیتر	حجم محلول شاهد مرجع کاری بر حسب میکرو لیتر	حجم محلول مرجع کاری بر حسب میکرو لیتر	محلول با زمینه تصحیح شده الف
-	۱۰	۲۰	-	۰ ng/ml از محلول مرجع
-	۱۰	۱۶	۴	۰٫۵ ng/ml از محلول مرجع
-	۱۰	۱۲	۸	۱٫۰ ng/ml از محلول مرجع
-	۱۰	۸	۱۲	۱٫۵ ng/ml از محلول مرجع
-	۱۰	۴	۱۶	۲٫۰ ng/ml از محلول مرجع
-	۱۰	-	۲۰	۲٫۵ ng/ml از محلول مرجع
۲۰	۱۰	-	-	محلول نمونه
X	۱۰	۲۰-X	-	رقیق‌سازی محلول نمونه

الف غلظت‌های کادمیم در محلول‌های مرجع با زمینه تصحیح شده، به صورت فرضی، $۲۰ \mu\text{l}$ از حجم محلول نمونه مربوط است. به عبارت دیگر از $۱۰ \mu\text{l}$ محلول مرجع تصحیح کننده‌ی زمینه، صرف نظر می‌گردد.

پیوست ب

(اطلاعاتی)

کتابنامه

- [1] WORLD HEALTH ORGANIZATION/INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. /ARC Mono-graphs on the Evaluation of the Carcenogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 11 - Cadmium, nickel, some epoxides, miscellaneous industrial chemicals and general consideredations on volatile anaesthetics, IARC, Lyon, France (1976).
- [2] BRADLEY, S.D., and HOWE, A.M., A revised dissolution procedure for the determination of cadmium and its compounds using flame atomic absorption spectrometry or electrothermal atomic absorption spectrometry. IR/L/IS/93/01, HSE, Sheffield, United Kingdom (1993).
- [3] TAYLOR, D.G., KUPEL, R.E., and BRYANT J.M., Documentation of the NIOSH Validation tests. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, (NIOSH) Publication 77-185 (1977).
- [4] DEAN, J.A., and RAINS,T.C., Flame Emission and Atomic Absorption Spectroscopy, Volume 3. Marcel Dekker, New York, USA (1975).
- [5] EN 1540, Workplace atmospheres - Terminology.