INSO
20458
1st.Edition
2016

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

استاندارد ملی ایران
۲۰۴۵۸
چاپ اول
۱۳۹۴

# تعیین سولفات معدنی موجود و احتمالی و کلرید معدنی کل در سوخت اتانول به روش کروماتوگرافی یونی با استفاده از تزریق نمونه آبی

# Determination of existent and potential inorganic Sulfate and Total inorganic Chloride in fuel Ethanol by Ion Chromatography using aqueous sample injection

ICS:75.160.20

**به نام خدا**

## آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

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

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران 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 منصفانهٔ 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 پیشنهادها در کمیتهٔ ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به‌عنوان 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 کمیتهٔ ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)[1]، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)[2] و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)[3] است و به‌عنوان تنها رابط[4] کمیسیون کدکس غذایی (CAC)[5] 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 پیش‌بینی‌شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی 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 به‌منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه-بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینهٔ 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، گواهینامهٔ 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**

**« تعیین سولفات معدنی موجود و احتمالی و کلرید معدنی کل در سوخت اتانول به روش کروماتوگرافی یونی با استفاده از تزریق نمونه آبی »**

| **رئیس:** | **سمت و/ یا نمایندگی** |
|---|---|
| جواهریان ، محمد<br>(دکتری شیمی) | هیات علمی دانشگاه شهید چمران |
| **دبیر:** | |
| نظری، سیمین<br>(دکتری شیمی) | کارشناس شرکت زرگستر روبینا |
| **اعضاء**: (اسامی به ترتیب حروف الفبا) | |
| جابری راد ، مینا<br>( کارشناس ارشد شیمی ) | کارشناس آزمایشگاه دانشگاه صنعت نفت |
| چرم زاده، نام<br>( کارشناس ارشد شیمی ) | کارشناس شرکت زرگستر روبینا |
| دریا بر،افسانه<br>(کارشناس ارشد شیمی) | سرپرست آزمایشگاه پتروشیمی تندگویان |
| رشیدی، حامد<br>(کارشناس ارشد مهندسی شیمی) | کارشناس دانشگاه صنعت نفت |
| رضایی نژاد، رامش<br>(کارشناس ارشد شیمی) | کارشناس ارشد دانشگاه صنعت نفت |
| گیلاسی، فهیمه<br>(کارشناس ارشد شیمی) | کارشناس شرکت زر گستر روبینا |
| علوی فاضل، سید علی<br>( دکتری مهندسی شیمی ) | هیات علمی دانشگاه آزاد ماهشهر |

| | |
|---|---|
| مسلمی ، علی اصغر<br>(کارشناس ارشد شیمی) | رئیس آزمایشگاه پتروشیمی فجر |
| مهرمولائی، فاطمه<br>(کارشناس ارشد شیمی) | کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان |

## فهرست مندرجات

**عنوان** **صفحه**


| | | |
|---|---|---|
| | آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران | ب |
| | کمیسیون فنی تدوین استاندارد | ج |
| | پیش گفتار | و |
| ۱ | هدف و دامنه کاربرد | ۱ |
| ۲ | مراجع الزامی | ۱ |
| ۳ | اصطلاحات و تعاریف | ۲ |
| ۴ | اصول آزمون | ۲ |
| ۵ | مزاحمت‌ها | ۴ |
| ۶ | وسایل | ۴ |
| ۷ | مواد و/یا واکنشگرها | ۵ |
| ۸ | آماده‌سازی محلول‌های استاندارد | ۶ |
| ۹ | کالیبراسیون | ۸ |
| ۱۰ | روش انجام آزمون | ۱۰ |
| ۱۱ | محاسبات | ۱۲ |
| ۱۲ | کنترل کیفیت | ۱۲ |
| ۱۳ | دقت و انحراف | ۱۴ |
| ۱۴ | گزارش آزمون | ۱۵ |
| | پیوست الف (اطلاعاتی) کنترل کیفیت | ۱۷ |

## پیش گفتار

استاندارد " تعیین سولفات معدنی موجود و احتمالی و کلرید معدنی کل در سوخت اتانول به روش کروماتوگرافی یونی با استفاده از تزریق نمونه آبی " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت زرگستر روبینا تهیه و تدوین شده است و درهشتادویکمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فراورده‌های نفتی مورخ۹۴/۱۲/۱۱ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن‌ماه 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 تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

ASTM D 7328 : 2013, Standard Test Method for Determination of Existent and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection

# تعیین سولفات معدنی موجود و احتمالی و کلرید معدنی کل در سوخت اتانول به روش کروماتوگرافی یونی با استفاده از تزریق نمونه آبی

**هشدار: در این استاندارد تمام موارد ایمنی نوشته نشده است. در صورت وجود چنین مواردی مسئولیت برقراری شرایط ایمنی و سلامتی مناسب و تعیین قابلیت اجرای محدودیت ها قبل از استفاده بر عهده کاربر این استاندارد است.**

## ۱ هدف ودامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین سولفات معدنی موجود و احتمالی و کلرید معدنی کل در اتانول تقلیبی بدون آب و آب‌دار برای استفاده به عنوان سوخت موتور به روش کروماتوگرافی یونی می‌باشد. این آزمون برای آنالیز نمونه‌های اتانول حاوی ۰٫۵۵ mg/kg تا ۲۰ mg/kg از سولفات معدنی موجود، ۴٫۰ mg/kg تا ۲۰ mg/kg سولفات معدنی احتمالی و ۰٫۷۵ mg/kg تا ۵۰ mg/kg کلرید معدنی کل کاربرد دارد.

سولفات‌ها و کلریدها ممکن است در رسوبات روی فیلتر و تزریق کننده سوخت یافت شوند. قابل قبول بودن اجزای سوخت و سوخت قابل عرضه برای استفاده، بستگی به مقادیر سولفات و کلرید دارد.

سولفات معدنی احتمالی و موجود و مقدار کلرید کل، همان‌گونه که در این روش آزمون اندازه‌گیری می‌شود، می‌تواند به عنوان معیاری از مقبولیت اجزای تشکیل دهنده بنزین برای استفاده در سوخت موتور جرقه‌ای-احتراقی خودروها استفاده شود.

## 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.

درصورتی‌که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر 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:

**۲-۱** استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب- مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

**۲-۲** استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹، نمونه‌برداری دستی از فراورده‌های نفتی

**۲-۳** استاندارد ملی ایران شماره۸۳۵۳، مایعات خنک‌کننده موتور- اندازه‌گیری یون کلرید و سایر آنیون‌ها- روش کروماتوگرافی یونی

**۲-۴** استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲، تعیین چگالی و چگالی نسبی مایعات با استفاده از چگال‌سنج دیجیتال- روش آزمون

**۲-۵** استاندارد ملی ایران شماره ۷۵۲۰، شیشه آلات آزمایشگاهی- بالن‌های حجم‌سنجی با یک خط نشانه – ویژگی‌ها

**2-6** ASTM D 4177, Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

**2-7** ASTM D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

**2-8** ASTM D 6792, Practice for Quality System in Petroleum Productsand Lubricants Testing Laboratories

**2-9** ASTM D 7318, Test Method for Existent Inorganic Sulfate in Ethanol by Potentiometric Titration

**2-10** ASTM D7319, Test Method for Determination of Existent and PotentialSulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol andButanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography

**2-11** ISO/CEN 15492 Ethanol as a Blending Component for Petrol – Determination of Inorganic Chloride – Ion Chromatographic Method

## ۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود.

**۳-۱**

**سولفات معدنی موجود**

گونه‌های سولفات معدنی که در زمان آنالیز بدون عمل اکسیداسیون در نمونه واقعا وجود دارند.

**۳-۲**

**کلرید معدنی**

کلرید موجود به صورت هیدروکلریک اسید، نمک‌های یونی این اسید، یا مخلوطی از این‌ها.

**۳-۳**

**سولفات معدنی**

گونه‌های سولفات موجود که به صورت سولفوریک اسید، نمک های یونی این اسید یا مخلوطی از این‌ها وجود دارد.

**۳-۴**

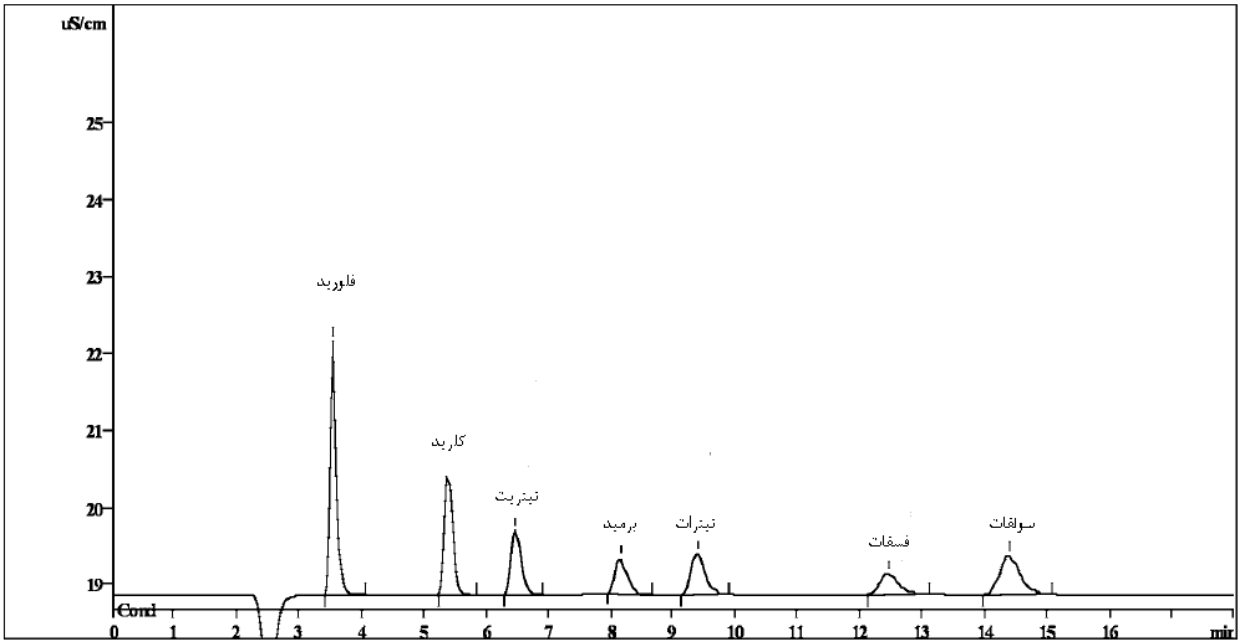
**سولفات احتمالی**

گونه‌های سولفات معدنی کل موجود بعد از این که نمونه با عامل اکسنده واکنش داده است.

## ۴ اصول آزمون

**۴-۱** سولفات و کلرید معدنی موجود، حجم کمی از نمونه تا خشک شدن تبخیر می‌شود و دوباره حجم آن به وسیله آب یون‌زدایی‌شده به حجم نمونه اولیه رسانده می‌شود و به یک کروماتوگراف یونی که مجهز به ستون-های تبادل یونی مناسب، فرونشاننده[1] و یک آشکارساز هدایتی است، تزریق می‌شود. برای سولفات احتمالی، حجم کمی از نمونه تا خشک شدن تبخیر می‌شود و سپس با محلول ٪ ۰٫۹ هیدروژن پروکسید در آب، حجم آن به حجم نمونه اولیه می‌رسد و به کروماتوگراف یونی تزریق می‌شود. یون‌ها بر اساس تمایل آن‌ها به تبادل یونی با رزین نسبت به تمایل رزین و حلال شوینده برای مکان‌های تبادل یون، جداسازی می‌شوند. فرونشاننده، حساسیت روش را با افزایش دادن رسانایی آنالیت‌ها و کاهش رسانایی حلال شوینده افزایش می‌دهد. فرونشاننده، حلال شوینده و آنالیت را به اسیدهای هیدروژن‌دار مربوطه تبدیل می‌کند. مقدار آنیون‌های نمونه آبی به وسیله انتگرال‌گیری پاسخ‌ها آن‌ها در مقایسه با یک منحنی کالیبراسیون خارجی بر حسب mg/l برای هر یون تعیین می‌شود. استانداردهای کالیبراسیون از انحلال نمک‌های مناسب در محلول‌های آبی تهیه می‌شوند. غلظت سولفات و کلرید معدنی موجود یا احتمالی بر حسب mg/kg با اندازه‌گیری چگالی نمونه اصلی محاسبه می‌شود.

**۴-۲** روش‌های مشابه برای تعیین سولفات و کلرید را می‌توان در استاندارد ملی ایران شماره ۸۳۵۳ برای خنک کننده موتور و در استاندارد ISO/CEN 15492 برای اتانول، استاندارد ASTM D 7319 مربوط به تعیین سولفات به روش کروماتوگرافی یونی با تزریق مستقیم نمونه و استاندارد ASTM D 7318 برای تعیین سولفات به روش تیتراسیون پتانسیومتری سرب ، مشاهده کرد.




1 -Suppressor

**شکل ۱- کروماتوگرافی یونی نوعی محلول حاوی ۱ mg/kg از آنیون‌های مختلف در آب**

## ۵ مزاحمت‌ها

**۵-۱** مزاحمت‌ها به‌ویژه اگر غلظت آن‌ها در مقایسه با آنالیت بالا باشد، می‌توانند موادی با زمان بازداری مشابه در کروماتوگراف یونی ایجاد کنند. رقیق‌سازی نمونه یا اضافه کردن استاندارد می‌تواند برای به حداقل رساندن مزاحمت‌ها یا رفع آن‌ها استفاده شود.

**۵-۲** پیک منفی آب (خلا سیستم، پیک منفی مطابق شکل ۱) ممکن است باعث ایجاد مزاحمت با بعضی از انتگرال‌گیرها شود. معمولا برای تعیین سولفات و کلرید، فرورفتگی نباید مشکلی ایجاد کند به دلیل اینکه پیک سولفات و کلرید به حد کافی دور از پیک فرو رفتگی آب می‌باشد.

**۵-۳** اگر مقادیر سولفات و کلرید تعیین شده به وسیله این روش خیلی کم باشند، مزاحمت‌ها ممکن است به وسیله آلودگی وسایل شیشه‌ای، حلال‌های شوینده، واکنش‌گرها و غیره ایجاد شوند. برای اطمینان از اینکه آلودگی در پایین‌ترین سطح ممکن نگه‌داشته شده، دقت شود. استفاده از دستکش‌های بدون پودر به منظور جلوگیری از آلوده شدن نمونه‌ها بسیار توصیه می‌شود.

## ۶ وسایل

**۶-۱** **ترازوی تجزیه‌ای،** قادر به اندازه‌گیری حداقل ۲۰۰۰ g، قادر به توزین با درستی ۰٫۰۱ g

**۶-۱-۱** **ترازوی تجزیه‌ای،** حداقل ظرفیت ۱۰۰ g، قادر به توزین با درستی ۰٫۰۰۰۱ g

**۶-۲** **گرم‌خانه خشک‌کننده،** کنترل شده در دمای $^{\circ}C$ (۵ ± ۱۱۰) برای خشک کردن سدیم سولفات و سدیم کلرید

**۶-۳** **دسیکاتور،** حاوی سیلیکاژل فعال تازه تهیه شده (یا خشک کننده معادل) با نشانگر مقدار رطوبت

**۶-۴** **پی‌پت‌ها یا وسایل انتقال حجم،** پی‌پت‌های شیشه‌ای رده A یا معادل آن‌ها با ظرفیت ۲٫۰ ml یا پی-پت‌های اتوماتیک مجهز به نوک‌های پلی پروپیلن یک‌بار مصرف

**۶-۴-۱** **سرنگ پلاستیکی یک‌بار مصرف،** با ظرفیت ۱۰ ml، به طور اختیاری مجهز به یک صافی سرنگ ۰٫۲ µm. (باید عاری از سولفات و کلرید باشد).

**۶-۵** **بالن حجم‌سنجی،** رده A با ظرفیت‌های ۱۰۰۰ mlو ۱۰ mlمطابق استاندارد ملی ایران شمار۷۵۲۰ باشد.

**۶-۶** **کروماتوگراف یونی،** سیستم تجزیه‌ای دارای همه لوازم جانبی مورد نیاز شامل سرنگ‌ها، ستون‌ها، فرونشاننده، گازها و آشکارساز

**۶-۶-۱** **سیستم تزریق،** با قابلیت انتقال ۲۵ µl با دقتی بیشتر از ٪ ۱

۶-۶-۲ **سیستم پمپ‌کننده،** با قابلیت انتقال جریان‌های فاز متحرک بین ۰٫۵ ml/min و ۱٫۵ ml/min با دقتی بیشتر از ٪ ۵

۶-۶-۳ **ستون محافظ،** برای محافظت از ستون تجزیه‌ای در برابر اجزایی که به شدت در ستون می‌مانند، جداسازی بهتر با قدرت جداسازی بیشتر به‌دست می‌آید.

۶-۶-۴ **ستون جداکننده آنیون،** قادر به جداسازی مطلوب آنالیت (شکل ۱ را ببینید).

۶-۶-۵ **وسیله فرونشاننده آنیون،** فرونشاننده میکروغشایی یا معادل آن. یک ستون تبادل کاتیون به شکل هیدروژن به طور موفقیت آمیزی استفاده شده است. اما به طور دوره‌ای نیازمند احیا شدن است. این مورد به وسیله یک رسانش بالا در زمینه و پاسخ کم آنالیت نمایان می‌شود.

۶-۶-۶ **آشکارساز هدایتی،** قادر به تشخیص حجم (<۲µl) و جریان کم و جبران دما، قادر به اندازه‌گیری حداقل ۰ µs/cm تا ۱۰۰۰ µs/cm در یک مقیاس خطی

۶-۶-۷ **انتگرال‌گیر یا نرم‌افزار سیستم داده کروماتوگرافی،** قادر به اندازه‌گیری مساحت پیک و زمان‌های بازداری و تصحیح داده‌ها طبق خط پایه کروماتوگرام

۶-۷ **دستکش‌ها،** دستکش آزمون بدون پودر

۶-۸ **قطعه داغ**[1]، از جنس آلومینیوم، قادر به گرم شدن تا ۶۵ °C با سوراخ‌هایی مناسب برای نگه‌داشتن ویال‌های شیشه‌ای با ظرفیت ۱۵ ml، همراه با جریانی از نیتروژن بر روی نمونه‌های وارد شده

۶-۹ **ویال شیشه‌ای،** با ظرفیت ۱۵ ml، با درپوش پیچی

## ۷ مواد و/یا واکنشگرها

**خلوص واکنشگرها،** در طول آزمون، به جز در موارد ذکر شده، فقط از واکنشگرهای با درجه خلوص واکنشگر استفاده کنید. درجات دیگر می‌توانند مشروط بر دارا بودن خلوص به اندازه کافی بالا و بدون کاهش درستی اندازه‌گیری استفاده شوند.

۷-۱ **آب،** به‌غیر از موارد مشخص شده فقط از آب درجه ۲ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید. برای تهیه و حمل حلال شوینده، مطابق با الزامات مشخص شده به وسیله فروشنده ستون و دستگاه کروماتوگراف یونی تبعیت کنید.(برای مثال، فیلتر شده، گاز زدایی شده و ...).

۷-۲ **محلول بافر شوینده،** محلول شوینده بسته به سیستم‌ها یا ستون‌های تجزیه‌ای مورد استفاده به‌کار می‌رود، (با فروشنده ستون یا دستگاه تماس بگیرید). برای کروماتوگرام شکل ۱، بافر شوینده زیر استفاده شده است:

سدیم بی‌کربنات ($NaHCO_3$)، ۱٫۷ mM و سدیم کربنات ($Na_2CO_3$) ۱٫۸ mM.

1- Hot Block

g (۲٫۸۵۶۳ ±۰٫۰۰۰۵) از $NaHCO_3$ و g (۳٫۸۱۵۷ ±۰٫۰۰۰۵) از $Na_2CO_3$ را در آب با درجه واکنشگر در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ml رده A حل کرده و تا حجم ۱۰۰۰ml رقیق کنید. ۱۰۰ ml از این محلول را تا حجم ۲۰۰۰ml با آب درجه واکنشگر رقیق کنید تا محلول شوینده نهایی برای کار به‌دست آید. حجم‌های دیگر محلول ذخیره را می‌توان با استفاده از نسبت‌های مناسب مواد واکنشگر تهیه کرد. برای راهنمایی‌های ویژه در مورد تهیه محلول از دستور کارهای فروشنده ستون، پیروی کنید. به طور جایگزین، این محلول می‌توان از یک فروشنده دارای صلاحیت لازم خریداری کرد.

**۷-۳ محلول فرونشاننده برای فرونشاننده غشایی،** سولفوریک اسید N ۰٫۰۲۵. به دقت ۱۳٫۷ ml از سولفوریک اسید (چگالی نسبی ۱٫۸۴) با درجه واکنشگر را به حدود ۵۰۰ ml آب با درجه واکنشگر در یک بالن حجم سنجی 1l اضافه کنید. محلول را با آب با درجه واکنشگر تا حجم ۱۰۰۰ ml رقیق کنید و محلول را به عنوان سولفوریک اسید N ۰٫۵برچسب بزنید. ۱۰۰ ml از این محلول را با آب با درجه واکنشگر تا ۲۰۰۰ ml رقیق کنید تا محلول نهایی فرونشاننده به‌دست آید. حجم‌های دیگر محلول ذخیره می‌تواند با استفاده از نسبت‌های مناسب مواد واکنشگر تهیه شوند. راهنمایی‌های ویژه برای تهیه این محلول را از فروشنده ستون مورد استفاده گرفته و پیروی کنید.

**هشدار-این عمل (اضافه کردن اسید به آب) باعث تولید یک محلول بسیار داغ می‌شود. قبل از رقیق‌سازی به حجم ۱۰۰۰ ml، اجازه دهید تا سرد شود. هرگز به اسید غلیظ آب اضافه نکنید.**

**۷-۴ سدیم سولفات بدون آب،** با درجه خلوص واکنشگر، حداقل خلوص ٪ ۹۹

**هشدار- سدیم سولفات نباید بلعیده شود، از در معرض قرارگیری غیر ضروری اجتناب کنید.**

**۷-۵ سدیم کلرید،** با درجه خلوص واکنشگر، حداقل خلوص ٪ ۹۹

**۷-۶ اتانول،** اتانول تقلیب شده با متانول، فرمول 3A یا اتانول با خلوص هیستولوژی[1] بدون آب، تقلیب شده با اتیل استات، متیل ایزوبوتیل کتون و هیدروکربن نفتا

**هشدار-قابل اشتعال، سمی، در صورت بلعیدن و تنفس ممکن است خطرناک یا کشنده باشد، از تماس با پوست اجتناب کنید.**

**۷-۷ محلول هیدروژن پروکسید،** محلول هیدروژن پروکسید تجاری ٪۳۰

**۷-۸ گاز نیتروژن،** خلوص ٪ mol ۹۹٫۹۹ ، عاری از هیدروکربن‌ها.

## ۸ آماده‌سازی محلول‌های استاندارد

### ۸-۱ محلول‌های ذخیره

**۸-۱-۱ محلول ذخیره سولفات با غلظت حدود ۲۰۰۰ mg/l،** برای اطمینان از خشک بودن، سدیم سولفات بدون آب ( g ۵) را در یک گرم‌خانه در دمای °C ۱۱۰ به مدت حداقل یک ساعت خشک کنید. آن را خنک کنید و در دسیکاتور نگه دارید. به دقت g ۲٫۹۶ سدیم سولفات بدون آب را با تقریب mg ۰٫۱ وزن کنید و آن را به یک

1- Histological

بالن حجم سنجی یک لیتری انتقال دهید. آب درجه ۲ را به آن اضافه کرده تا سدیم سولفات را حل کند و آن را به حجم برسانید. غلظت سولفات در محلول را طبق رابطه ۱ محاسبه کنید. حجم‌های دیگر محلول ذخیره با استفاده از نسبت مناسب واکنشگرها تهیه می‌شوند.

(۱) محلول ذخیره سولفات (بر حسب mg/l) =(g $Na_2SO_4$)(۰٫۶۷۶۴)(۱۰۰۰ mg/g )/ ۱ l

که در آن:

g $Na_2SO_4$ وزن $Na_2SO_4$ حل شده در یک لیتر آب بر حسب گرم؛

۰٫۶۷۶۴ درصد وزنی سولفات در $Na_2SO_4$ می‌باشد.

**۸-۱-۲ محلول ذخیره کلرید با غلظت حدود ۲۰۰۰ mg/l**، برای اطمینان از خشک بودن، سدیم کلرید بدون آب (۵ g) را در یک گرم‌خانه در دمای ۱۱۰ $^{\circ}C$به مدت حداقل یک ساعت قرار دهید. آن را خنک کنید و در دسیکاتور نگه دارید. به دقت ۳٫۳ g سدیم کلرید خشک شده را با تقریب ۰٫۱ mg اندازه‌گیری کنید و آن را به یک بالن حجم‌سنجی 1l منتقل کنید. آب درجه ۲ را به آن اضافه کنید تا سدیم کلرید را حل کرده و آن را به حجم برسانید. غلظت کلرید در محلول را طبق رابطه ۲ محاسبه کنید. حجم‌های دیگر محلول ذخیره با استفاده از نسبت مناسب واکنشگرها تهیه می‌شوند.

(۲) محلول ذخیره کلرید (بر حسب mg/l) =(g NaCl)(۰٫۶۰۶۸) (۱۰۰۰ mg/g) /۱ l

که در آن:

g NaCl وزن NaCl حل شده در ۱ l آب بر حسب گرم؛

۰٫۶۰۶۸ درصد وزنی کلرید در NaCl می‌باشد.

**جدول ۱ -آماده‌سازی حجم‌سنجی محلول‌های استاندارد کلرید و سولفات در آب درجه ۲**

| محلول‌های استاندارد سولفات و کلرید (هریک) در آب mg/l | محلول ذخیره کلرید ml | محلول ذخیره سولفات ml |
|---|---|---|
| $Cl^-$ تنها، ۵۰ | ۲۵ | |
| ۲۰ | ۱۰ | ۱۰ |
| ۱۰ | ۵ | ۵ |
| ۵ | ۲٫۵ | ۲٫۵ |
| ۱ | ۰٫۵ | ۰٫۵ |
| ۰٫۵ | ۰٫۲۵ | ۰٫۲۵ |
| ۰٫۳ | ۰٫۱۵ | ۰٫۱۵ |

**۸-۲ محلول‌های استاندارد سولفات و کلرید در آب**، آب درجه ۲ و محلول‌های ذخیره سولفات و کلرید را طبق جدول ۱ به یک بالن حجم‌سنجی شیشه‌ای 1l اضافه کرده تا به استاندارد مورد نظر برسد.

محلول‌های استاندارد باید هر ماه مجددا" ساخته شوند.

**۸-۲-۱** محلول‌های ذخیره سولفات و کلرید حاصل از بند ۸-۱ را به‌طور کمی به داخل بالن اضافه کرده و با آب درجه ۲ مطابق جدول ۱ مخلوط کنید. در اندازه‌گیری حجم‌های دقیق محلول‌های ذخیره سولفات و کلرید که به بالن اضافه می‌شوند و پر کردن بالن تا رسیدن به حجم یک لیتر با آب درجه ۲ دقت کنید. غلظت‌های سولفات و کلرید هر استاندارد مطابق رابطه‌های ۳ و ۴ محاسبه می‌شوند.

$$\text{استاندارد سولفات (mg/l)} = V_a \times C_a / V \qquad (۳)$$

$$\text{استاندارد کلرید (mg/l)} = V_b \times C_b / V \qquad (۴)$$

که در آن‌ها:

$V_a$ حجم محلول ذخیره سولفات (برای مثال، جدول ۱، ستون ۳)، بر حسب میلی لیتر ؛

$C_a$ غلظت محلول ذخیره سولفات (رابطه ۱)، بر حسب میلی گرم / لیتر ؛

$V_b$ حجم محلول ذخیره کلرید (برای مثال، جدول ۱، ستون ۲، بر حسب میلی لیتر ؛

$C_b$ غلظت محلول ذخیره کلرید، (رابطه ۲)، بر حسب میلی گرم / لیتر ؛

V حجم نهایی محلول استاندارد، بر حسب لیتر است.

**۸-۲-۲** برای تهیه حجم‌های کل متفاوت ($V$) از محلول‌های استاندارد، چند برابر یا کسری از مقادیر جدول ۱ می‌توانند استفاده شوند، از روابط ۳ و ۴ برای محاسبه غلظت‌های یونی استاندارد استفاده کنید.

**یادآوری**- به طور جایگزین، محلول کالیبراسیون ذخیره که به صورت تجاری موجود است، می‌تواند استفاده شود به شرطی که محلول‌ها با محلول‌های ذخیره اصلی یا مواد مرجع تضمین شده و بدون نمونه‌های آنالیز دیگر، قابل ردیابی باشند.

**۸-۳** **محلول هیدروژن پروکسید با غلظت ٪ ۰٫۹۰**، با دقت، ml ۳٫۰ از واکنشگر هیدروژن پروکسید ٪ ۳۰ را با پی‌پت بردارید و به یک بالن حجم‌سنجی ml ۱۰۰ اضافه کنید. آب درجه ۲ را اضافه کرده و به حجم برسانید.

**یادآوری**- هیدروژن پروکسید در محلول آبی از بین می‌رود، بنابراین محلول ٪ ۰٫۹۰ را به صورت روزانه تهیه کنید.

## ۹ کالیبراسیون

**۹-۱** کروماتوگراف یونی را طبق دستورالعمل سازنده تنظیم کنید. به دلیل اینکه دستگاه‌های مختلف ممکن است نیازمند جریان حلال، شرایط جریان و تنظیمات دستگاهی متفاوت باشند ، هیچ پارامتر خاصی در اینجا داده نمی‌شود. کروماتوگراف یونی را حداقل با پنج سطح از سولفات و کلرید کالیبره کنید. این کار را نزدیک به بالای پایین‌ترین حد آشکارسازی شروع کنید و بعد از آن، محدوده کار نمونه‌هایی که آنالیز می‌شوند را تعیین کنید. غلظت‌های محلول‌های کالیبراسیون استفاده شده، باید محدوده مورد انتظار برای نمونه‌هایی که قرار است آنالیز شوند را پوشش دهد. یک یا چند استاندارد در میانه محدوده باید استفاده شود تا خطی بودن منحنی کالیبراسیون را تصدیق کند.

**۹-۱-۱** شرایط کروماتوگراف یونی نوعی (برای ایجاد کروماتوگرام‌های شکل ۱):

جریان : ۱٫۵ ml/min

حجم لوپ[1] نمونه : ۲۵ µl

جریان فرونشاننده : ۲ ml/min

**۹-۱-۱-۱** شرایط تجزیه‌ای دیگر، ممکن است بر اساس دستورالعمل سازنده استفاده شود. اهمیت دارد که کروماتوگرام به‌دست آمده شامل پیک‌های سولفات و کلرید همراه با جداسازی خط پایه، مطابق شکل ۱ باشد. اگر آنیون‌های دیگری با مقادیر کافی حضور داشته باشند، ممکن است در اندازه‌گیری سولفات و کلرید مزاحمت ایجاد کنند.

**یادآوری**–حجم لوپ نمونه بر اساس ظرفیت ستون، حساسیت و عوامل دیگر، تغییر می‌کند. به کتاب راهنمای تجهیزات کروماتوگراف و اطلاعات ستون برای جزییات دستگاه مخصوص فروشنده مراجعه کنید.

**۹-۱-۲** منحنی‌های کالیبراسیون تجزیه‌ای به منظور جلوگیری از تغییر شیب که بر منحنی تجزیه‌ای تاثیر می‌گذارد، فقط در یک مقیاس آشکارساز تنظیم شده است.

**۹-۲** منحنی کالیبراسیون تجزیه‌ای، باید به صورت روزانه یا هنگام آزمون نمونه‌ها، قبل از آنالیز نمونه‌ها، برای تصدیق قدرت تفکیک، کالیبراسیون و حساسیت سیستم به‌عنوان بخشی از فرآیند تصدیق کیفیت، بررسی شوند (بند ۱۲ را ببینید).

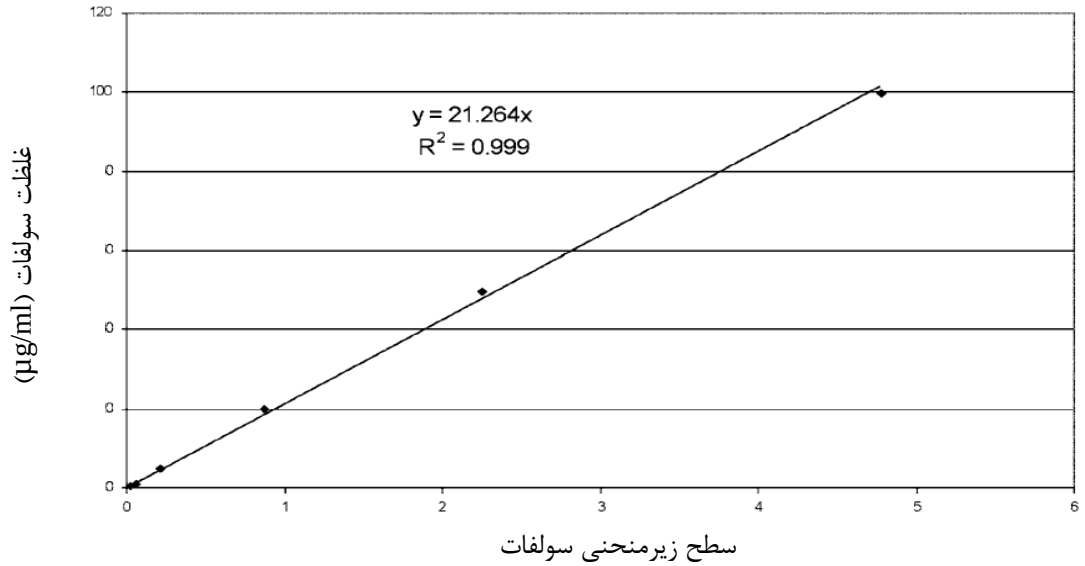
**۹-۳** بعد از هر تغییری در محلول شوینده کروماتوگراف یونی، منحنی‌های کالیبراسیون سولفات و کلرید باید مجدد انجام شوند (بند ۷-۳ را ببینید)، تا زمان‌های ماند یون‌ها و تفکیک‌پذیری، دوباره تعیین شوند.

**۹-۴** **اندازه‌گیری استانداردهای کالیبراسیون،** ۲۵ µl از هر محلول استاندارد کالیبراسیون (بند ۸-۲) را به کروماتوگراف یونی تزریق کنید و مساحت پیک‌های مربوط به یون‌های سولفات و کلرید را اندازه‌گیری کنید. کروماتوگرام یونی یک محلول کالیبراسیون ۱ mg/l در شکل ۱ نشان داده شده است (آنیون‌های دیگر، در صورت وجود، همان‌طور که نشان داده شده، شسته می‌شوند).

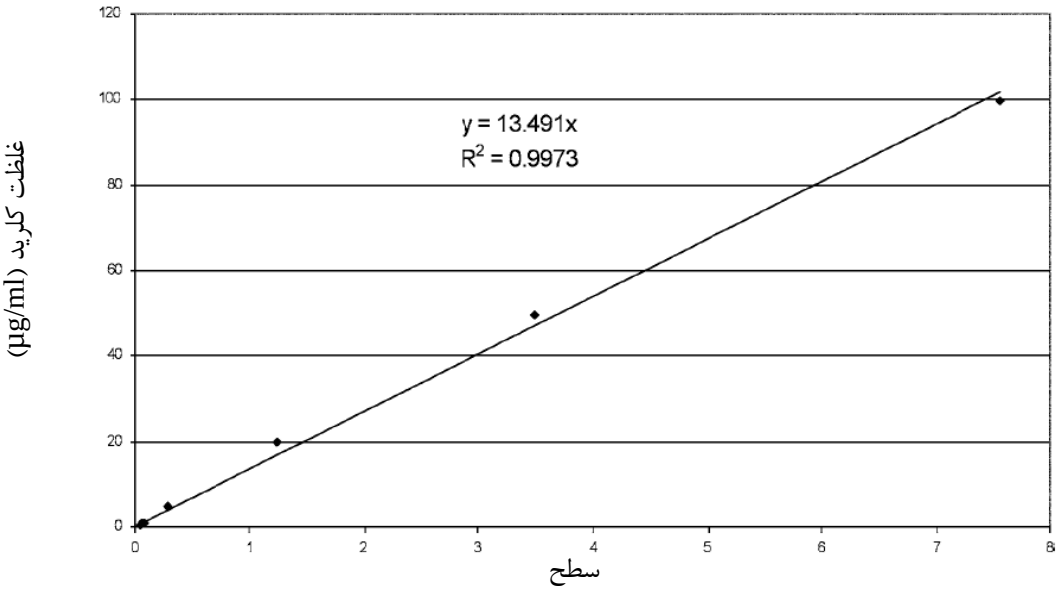
**۹-۵** منحنی‌های کالیبراسیون را بر اساس سطح زیر نمودار در مقابل غلظت‌های یون سولفات و کلرید رسم کنید. از رگرسیون خطی استفاده کنید تا بهترین خط مستقیم کالیبراسیون را تعیین کنید، هر کدام از نمودارها باید دارای ضریب همبستگی حداقل مربعات ۰٫۹۹ یا بالاتر باشند. شکل ۲ و شکل ۳ را ببینید. ضریب پاسخ برای هر یون، $R_f$، شیب خط مستقیم منحنی کالیبراسیون، بر حسب mg/l به ازای سطح زیر منحنی، می‌باشد.

**یادآوری**– اگر در نمودار، مقادیر سطح پیک همبستگی حداقل مربعات کمتر از ۰٫۹۹ باشد، توصیه می‌شود دستگاه و محلول‌های کالیبراسیون به منظور حذف خطاها بررسی شوند و در صورت نیاز، روش کالیبراسیون با شروع از بند ۸ تکرار شود.

1 -loop




**شکل ۲ - منحنی کالیبراسیون نوعی سولفات**




**شکل ۳ - منحنی کالیبراسیون نوعی کلرید**

## ۱۰ روش انجام آزمون

**۱-۱۰** نمونه ها را مطابق استانداردهای ASTM D4057 یا ASTM D1477 تهیه کنید. توصیه می‌شود نمونه‌ها را به خوبی مخلوط کرده تا از همگن شدن آنها اطمینان پیدا کنید. از هر نمونه باید یک قسمت به‌عنوان نماینده برای آنالیز بردارید. توصیه می‌شود نمونه‌ها در ظرف‌هایی (ترجیحا شیشه یا پلی‌اتیلن) با درپوش‌هایی که به خوبی درزبندی شده‌اند، جمع‌آوری شده تا از تبخیر جلوگیری شود. ظروف نمونه نباید حاوی هیچ سولفات یا کلرید باقیمانده یا قابل استخراج باشند. اگر ظروف با آب، تمیز و آب‌کشی شده‌اند باید با آب واکنشگر درجه ۲ کاملا شسته شده و قبل از استفاده خشک شوند.

**۱۰-۱-۱** قبل از برداشتن آزمونه، فورا نمونه‌ها را به طور کامل در ظرف‌هایشان مخلوط کنید.

**۱۰-۱-۲** نمونه‌ها ممکن است برای سولفات معدنی احتمالی یا موجود و یا هر دو و همچنین برای کلرید کل آنالیز شوند.

**۱۰-۲** کروماتوگراف یونی را مطابق دستورالعمل سازنده راه‌اندازی کنید.

**۱۰-۲-۱** سیستم را به‌وسیله پمپ کردن حلال به مدت ۱۵دقیقه تا ۳۰دقیقه به تعادل درآورید، تا یک خط پایه پایدار به‌دست آید.

**۱۰-۳** آزمون کروماتوگرافی را مطابق دستورالعمل‌های سازنده شروع کنید.

**۱۰-۴ سولفات معدنی موجود و کلرید کل**

**۱۰-۴-۱** به‌دقت ۲٫۰۰ ml آزمونه اتانول را به یک ویال شیشه‌ای ۱۵ ml تمیز و خشک، که وزن آن صفر شده است و درپوش پیچی آن گذاشته نشده است، اضافه کنید.

**۱۰-۴-۲** ویال همراه با نمونه را در محفظه داغ با دمای $65\ ^{\circ}C$ قرار دهید و جریان ثابتی از گاز نیتروژن با نرخ جریان ۲ ml/min تا ۳ ml/min را از روی نمونه عبور دهید. اجازه دهید نمونه کاملا خشک شود، این عمل ممکن است ۵ دقیقه تا ۱۰ دقیقه طول بکشد. هنگامی‌که کل مایع بخار شد، ویال را از روی محفظه داغ برداشته و اجازه دهید تا دمای اتاق خنک شود ($15^{\circ}C$ تا $26\ ^{\circ}C$).

**یادآوری-** ممکن است مقدار کمی از باقیمانده روغنی، از اتانول تقلیبی باقی بماند. که اگر به صورت یک فیلم نازک باشد، در مورد این باقیمانده نگران نباشید، به دلیل اینکه همه سولفید یا کلرید به فاز آبی استخراج می‌شود.

**۱۰-۴-۳** به‌دقت ۲٫۰۰ ml آب درجه ۲ را به نمونه خشک شده اضافه کنید. ویال را با یک درپوش پیچی به خوبی درزبندی کنید و آن را به شدت تکان دهید تا همه نمک‌های جامد حل شوند.

**۱۰-۴-** محلول به‌دست آمده را داخل کروماتوگراف یونی مطابق بند۱۰ -۶ تزریق کنید.

**۱۰-۵ سولفات احتمالی**

**۱۰-۵-۱** به‌دقت ۲٫۰۰ ml از آزمونه اتانول را به یک ویال شیشه‌ای ۱۵ ml تمیز و خشک، که وزن آن صفر شده است و درپوش پیچی آن گذاشته نشده است، اضافه کنید.

**۱۰-۵-۲** ویال همراه با نمونه را در محفظه داغ با دمای $65^{\circ}C$ قرار دهید و جریان ثابتی از گاز نیتروژن را از روی نمونه بگذرانید. اجازه دهید نمونه کاملا خشک شود، این عمل ممکن است ۵ دقیقه تا ۱۰ دقیقه طول بکشد. هنگامی‌که کل مایع بخار شد، ویال را از روی محفظه داغ برداشته و اجازه دهید تا دمای اتاق خنک شود) ($15^{\circ}C$ تا $26\ ^{\circ}C$) (یادآوری بند ۱۰-۴-۲ را ببینید).

**۱۰-۵-۳** به‌دقت ۲ ml از محلول هیدروژن پروکسید ٪ ۰٫۹۰ (بند ۸-۳) را به نمونه خشک شده اضافه کنید. ویال را به وسیله یک درپوش پیچی به‌خوبی درزبندی کنید. ویال را به‌شدت تکان داده تا همه نمک‌های جامد حل شوند.

**۱۰-۵-۴** محلول به‌دست آمده را مطابق بند ۱۰-۶ به کروماتوگراف یونی تزریق کنید.

**۱۰-۶** ۲۵ µl از محلول نمونه بندهای ۱۰-۴ یا ۱۰-۵ را به کروماتوگراف یونی تزریق کنید و مساحت پیک‌های مرتبط با یون‌های سولفات و کلرید را اندازه‌گیری کنید.

**۱۰-۷** اگر غلظت آنیون موردنظر از بالاترین غلظت محلول کالیبراسیون بیشتر باشد، محلول نمونه را با اتانول تقلیبی که شامل سولفات یا کلرید قابل اندازه‌گیری نباشد، رقیق کرده و اندازه‌گیری نمونه را تکرار کنید. ضریب رقیق‌سازی را در محاسبات مقدار سولفات در نمونه اتانول در نظر گرفته و آن را مطابق رابطه ۵ محاسبه کنید.

$$F = \frac{V_f}{V_i} \qquad (۵)$$

که در آن:

$F$ ضریب رقیق سازی؛

$V_i$ حجم نمونه اولیه رقیق شده، بر حسب میلی لیتر؛

$V_f$ حجم محلول نهایی، بر حسب میلی لیتر است.

## ۱۱ محاسبات

**۱۱-۱** غلظت‌های سولفات یا کلرید در نمونه اتانول بر حسب mg/l (mg/ml) مطابق رابطه ۶ محاسبه می‌شوند.

$$C = A \times R_f \times F \qquad (۶)$$

که در آن:

$C$ غلظت آنیون در نمونه اتانول اصلی بر حسب mg/l؛

$A$ مساحت پیک آنیون، از کروماتوگرام یونی مطابق بند ۱۰-۶، تعداد شمارش.

$R_f$ ضریب پاسخ منحنی کالیبراسیون از بند ۹-۵ بر حسب mg/l به ازای سطح زیر منحنی؛

$f$ ضریب رقیق‌سازی حاصل از رابطه ۵ (اگر رقیق‌سازی نشده باشد، برابر ۱ است).

**۱۱-۲** واحدهای mg/l (حجم) را می‌توان با استفاده از چگالی همان اتانول تقلیبی موجود در نمونه مطابق رابطه ۷ به mg/kg (وزن) تبدیل کرد. چگالی اتانول تقلیبی (d) در دمای اتاق را می توان مطابق استاندارد ASTM D4052 اندازه‌گیری کرد.

$$\text{سولفات (mg/kg)} = \text{سولفات (mg/l)} / d \qquad (۷)$$

که در آن:

$d$ چگالی اتانول تقلیبی، بر حسب g/ml.

## ۱۲ کنترل کیفیت

**۱-۱۲** عملکرد دستگاه یا روش انجام آزمون را به‌وسیله آزمودن یک یا چند نمونه تایید شده کیفیت بعد از هر بار کالیبراسیون و حداقل هر روز بعد از استفاده آن، تصدیق کنید. برای مثال، یک نمونه تایید شده خوب می‌تواند به‌عنوان یک نمونه نماینده اتانول باشد (بند الف-۵، پیوست الف را ببینید)که به طور مکرر به وسیله روش آزمون بند ۱۰ آنالیز می‌شود. این نتایج در یک نمودار کنترلی رسم می‌شوند تا سیستم از نظر پایداری آماری مطابق بند الف-۳ در پیوست الف بررسی شود.

**۱-۱-۱۲** نمونه‌های تایید شده می‌توانند در آب تهیه شوند. کسری از سولفات و کلرید ذخیره آبی مطابق جدول ۲ در یک لیتر محلول به آب درجه ۲ اضافه می‌شوند. غلظت‌های یونی طبق رابطه‌های ۸ و ۹محاسبه می‌شوند. نمونه‌های تایید شده مطابق جدول ۲ تولید می‌شوند و سپس به وسیله روش آزمون بند ۱۰ آنالیز می‌شوند. این نتایج در یک نمودار کنترلی رسم می‌شوند تا سیستم از نظر پایداری آماری مطابق بند الف-۳ در پیوست الف بررسی شود.

$$\text{استاندارد سولفات (mg/l)} = V_a \times C_a \times 10^{-3} \quad (۸)$$

$$\text{استاندارد کلرید (mg/l)} = V_a \times C_a \times 10^{-3} \quad (۹)$$

که در آن:

$V_a$ حجم محلول ذخیره سولفات(جدول ۲، ستون ۴) بر حسب میلی لیتر؛

$C_a$ غلظت ذخیره سولفات (رابطه ۱) بر حسب میلی لیتربر گرم؛

$V_b$ حجم محلول ذخیره کلرید (جدول۲، ستون۳) بر حسب میلی لیتر؛

$C_b$ غلظت ذخیره کلرید (رابطه ۲) بر حسب میلی‌گرم بر لیتراست.

**جدول ۲- نمونه‌های تایید شده سولفات و کلرید ممکن**

| محلول‌های استاندارد سولفات و کلرید (هریک) در آب mg/l | حجم محلول نهایی l | محلول ذخیره کلرید ml | محلول ذخیره سولفات ml |
|---|---|---|---|
| $Cl^-$ تنها ۵۰ mg/l | ۱/۰۰ | ۲۵ | ... |
| ۲۰ | ۱/۰۰ | ۱۰ | ۱۰ |
| ۱۰ | ۱/۰۰ | ۵ | ۵ |
| ۵ | ۱/۰۰ | ۲/۵ | ۲/۵ |
| ۱ | ۱/۰۰ | ۰/۵ | ۰/۵ |
| ۰/۵ | ۱/۰۰ | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ |
| ۰/۳ | ۱/۰۰ | ۰/۱۵ | ۰/۱۵ |

**۱۲-۲** زمانی که پروتکل‌های کنترل کیفیت (QC)[1]/تضمین کیفیت (QA)[2] قبلا در مرکز آزمون انجام شده باشند، ممکن است از آنها هنگامی که قابلیت اعتبار نتایج آزمون را تصدیق می‌کنند، استفاده شود.

**۱۲-۳** زمانی که هیچ پروتکل کنترل کیفیت(QC)/ تضمین کیفیت (QA) در مرکز آزمون وجود ندارد، پیوست الف می‌تواند به عنوان سیستم QC/QA استفاده شود.

## ۱۳ دقت و انحراف

**۱۳-۱** دقت، دقت این روش آزمون تعیین شده با بررسی آماری نتایج بین آزمایشگاهی به صورت زیر می‌باشد.

**۱۳-۱-۱ تکرارپذیری،** اختلاف بین نتایج متوالی که توسط یک آزمون‌گر با وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد یکسان به‌دست آمده است، در یک آزمون طولانی مدت در عملیات صحیح و معمول روش آزمون فقط در یک مورد از بیست مورد از مقادیر زیر بیشتر می‌شود.

**۱۳-۱-۱-۱ کلرید کل،**حد مشترک تعیین کمی این استاندارد (PLOQ)، ۰٫۷۵ mg/kg می‌باشد. تکرارپذیری، r، بین ۰٫۷۵ mg/kg و ۵۰ mg/kg کلرید مطابق رابطه ۱۰ محاسبه می‌شود.

$$r = ۰ / ۰۲۰۷۸(X + ۱۰ / ۰۷۰۹)$$

(۱۰)

**۱۳-۱-۱-۲ سولفات معدنی موجود،** حد مشترک تعیین کمی این استاندارد (PLOQ)، ۰٫۵۵ mg/kg می‌باشد. تکرار پذیری r بین ۰٫۵۵ mg/kg و ۲۰ mg/kg سولفات معدنی موجود مطابق رابطه ۱۱ محاسبه می‌شود.

$$r = ۰ / ۲۳۱۹(X + ۱ / ۰۰۰E - ۰۴)^{۰٫۵۰۰۰} \quad (۱۱)$$

**۱۳-۱-۱-۳ سولفات احتمالی،** حد مشترک تعیین کمی این استاندارد (PLOQ)، ۴٫۰ mg/kg می‌باشد. تکرار پذیری r بین ۴٫۰ mg/kg و ۵۰ mg/kg سولفات احتمالی مطابق رابطه ۱۲ محاسبه می‌شود.

$$r = ۰ / ۱۷۶۳(X^{۰٫۰۰۰} ) \quad (۱۲)$$

که در آن:

---

۱

1- Quality Control
2- Quality Assurance

X غلظت آنالیت بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد.

**جدول ۳- دقت روش**

| آنالیت | mg/kg | تکرارپذیری (r) | تجدید پذیری (R) |
|---|---|---|---|
| کلرید کل | ۱/۰ | ۰/۲ | ۱/۳ |
| | ۲۰/۰ | ۰/۶ | ۳/۵ |
| | ۵۰/۰ | ۱/۳ | ۷/۰ |
| سولفات معدنی موجود | ۱/۰ | ۰/۲ | ۱/۱ |
| | ۴/۰ | ۰/۵ | ۲/۲ |
| | ۲۰/۰ | ۱/۰ | ۴/۹ |
| سولفات احتمالی | ۴/۰ | ۰/۴ | ۱/۸ |
| | ۲۰/۰ | ۰/۶ | ۳/۵ |

**۱۳-۱-۲ تجدید پذیری**، اختلاف بین دو نتیجه آزمون منفرد و مستقل که توسط آزمون‌گرهای مختلف در آزمایشگاه‌های مختلف روی مواد یکسان به‌دست آمده است، در یک آزمون طولانی مدت در عملیات صحیح و معمول روش آزمون فقط در یک مورد از بیست مورد از مقادیر زیر بیشتر می‌شود.

**۱۳-۱-۲-۱ کلرید کل**، تجدیدپذیری $R$ بین ۰/۷۵ mg/kg و ۵۰ mg/kg کلرید کل اندازه گیری شده که مطابق رابطه ۱۳ محاسبه می‌شود.

$$R = ۰/۱۱۷۳(X + ۱۰/۰۷۰۹) \quad (۱۳)$$

**۱۳-۱-۲-۲ سولفات معدنی موجود**، تجدیدپذیری $R$ بین ۰/۵۵ mg/kg و ۲۰ mg/kg سولفات معدنی موجود اندازه‌گیری شده که مطابق رابطه ۱۴ محاسبه می‌شود.

$$R = ۱/۰۹۶۳(X + ۱/۰۰۰E - ۴)^{۰/۵۰۰۰} \quad (۱۴)$$

**۱۳-۱-۲-۳ سولفات احتمالی**، تجدیدپذیری $R$ بین ۴/۰ mg/kg و ۲۰ mg/kg سولفات احتمالی اندازه‌گیری شده که مطابق رابطه ۱۵ محاسبه می‌شود.

$$(R = ۱/۰۵۰۵(X^{-/۴۰۰}) \quad (۱۵)$$

که در آن‌ها :

X غلظت آنالیت بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد.

**۱۳-۲** **انحراف**، به‌دلیل اینکه هیچ ماده مرجع قابل قبولی در زمان آزمون بین آزمایشگاهی در دسترس نبود، بنابراین در این زمان درباره انحراف هیچ اظهارنظری نمی‌توان کرد.

**۱۳-۳** جدول ۳ مقادیر دقت به دست آمده از روابط ۱۰ تا ۱۵ را نشان می‌دهد.

## ۱۴ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

**۱۴-۱** روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛

**۱۴-۲** نوع و مشخصات کامل محصول مورد آزمون؛

**۱۴-۳** **سولفات معدنی موجود و کلرید کل**، نتایج کلرید کل و سولفات معدنی موجود را با تقریب ۰/۱ mg/kg برای نمونه‌هایی که شامل مقادیر بیش از ۳/۰ mg/kgبوده و با تقریب ۰/۰۱ mg/kg برای نمونه هایی که شامل مقادیر کمتر از ۳/۰ mg/kg هستند، گزارش کنید. مشخص کنید که این نتایج با استفاده از استاندارد ASTM D7328 به‌دست آمده‌اند.

**۱۴-۴** **سولفات احتمالی**، نتایج سولفات احتمالی را با تقریب ۰/۱ mg/kg برای نمونه‌هایی که شامل مقادیر بیش از ۸/۰ mg/kg هستند، و با تقریب ۰/۰۱ mg/kg برای نمونه‌هایی که شامل مقادیرکمتر از ۸/۰ mg/kg هستند، گزارش و مشخص کنید که این نتایج با استفاده از استاندارد ASTM D7328 به‌دست آمده‌اند.

**۱۴-۵** هرگونه انحراف پذیرفته شده یا توصیه شده، از روشی که در این استاندارد آمده است؛

**۱۴-۶** تاریخ انجام آزمون؛

**۱۴-۷** نام و نام‌خانوادگی آزمون‌گر.

## پیوست الف
## (اطلاعاتی)
## کنترل کیفیت

**الف-۱** عملکرد دستگاه یا روش آزمون را به وسیله آنالیز نمونه کنترل کیفیت (QC) تایید کنید.

**الف-۲** نیاز است که کاربر روش آزمون، مقدار میانگین و محدوده پایش نمونه QC را قبل از بررسی فرایند اندازه‌گیری تعیین کند (استانداردهای ASTM D6299 و ASTM D6792 و سند MNL7[1] را ببینید).

**الف-۳** نتایج QC و آنالیز را توسط نمودارهای کنترلی و دیگر روش‌های معادل آماری ثبت کنید تا وضعیت کنترل آماری فرایند کلی آزمون مشخص گردد (استانداردهای ASTM D6299، ASTM D6792 و سند MNL7 را ببینید). در مورد دلیل (دلایل) اصلی هر داده خارج از محدوده کنترل تحقیق شود. نتایج این تحقیق ممکن است منجر به کالیبراسیون مجدد شود، اما لزومی برای این کار نیست.

**الف-۴** در صورت عدم وجود الزامات صریح و روشن ارائه شده در روش آزمون، تکرار آزمون QC به میزان بحرانی بودن[2] کیفیت اندازه‌گیری‌شده، پایداری اثبات‌شده روش آزمون و نیازمندی‌های مشتری بستگی دارد. معمولا یک نمونه QC در هر روزی که آزمون انجام می‌شود با نمونه‌های معمول آنالیز می‌شود. اگر تعداد زیادی نمونه به‌صورت معمول آنالیز می‌شود، افزایش تعداد QC توصیه می‌گردد. با این حال، هنگامی‌که آزمون تحت کنترل آماری است، کاهش تعداد آزمون QC مجاز است. به منظور اطمینان از کیفیت داده‌ها، توصیه می‌شود دقت نمونه QC در مقابل دقت روش آزمون این استاندارد بررسی گردد.

**الف-۵** توصیه می‌شود در صورت امکان، نوع نمونه QC که بطور منظم آزمون می‌شود، نماینده ماده‌ای باشد که به‌صورت معمول آنالیز می‌گردد. توصیه می‌شود یک منبع کافی از ماده نمونه QC برای دوره معین استفاده در دسترس باشد و باید تحت شرایط پیش‌بینی‌شده ذخیره‌سازی، همگن و پایدار باشد. برای راهنمایی بیشتر درمورد QC و روش‌های نموداری کنترل[3]، استانداردهای ASTM D6299 ، ASTM D6792 و سند MNL7 را ببینید.

---

۱ - راهنمای معرفی آنالیز نمودار کنترل داده‌ها، چاپ ششم، ASTM International, W. Conshohocken, PA.

2-Criticality
3-Control charting techniques