



استاندارد ملی ایران

INSO

20662

1st.Edition

2015



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization

۲۰۶۶۲

چاپ اول

۱۳۹۴

فراورده‌های نفتی - اندازه‌گیری مقادیر ناچیز  
نیتروژن در هیدروکربن‌های نفتی مایع به  
روش احتراق اکسایشی دریچه ورودی /  
سرنگ و آشکارسازی لومینسانس شیمیایی

Petroleum products-Trace nitrogen in  
liquid petroleum hydrocarbons by  
syringe/Inlet oxidative combustion and  
chemiluminescence detection

ICS:75.080

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد 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.

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 منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیر دولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها 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 ذی صلاح 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 بین المللی استاندارد (ISO)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین المللی الکترونیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> 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 بین المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسائل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه 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 بین المللی یکاه، واسنجی وسائل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانیها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

## **کمیسیون فنی تدوین استاندارد**

**« فراورده‌های نفتی - اندازه‌گیری مقادیر ناچیز نیتروژن در هیدروکربن‌های نفتی مایع به روش احتراق اکسایشی دریچه ورودی / سرنگ و آشکارسازی لومینسانس شیمیابی »**

### **سمت و / یا نمایندگی**

#### **رئیس :**

عضو هیئت علمی جهاد دانشگاهی خوزستان  
بردیا

داورپناه ، جمال  
(دکتری شیمی)

کارشناس شرکت خوزستان پژوهش گسترش  
بردیا

مکوندی ، علی  
( فوق لیسانس شیمی )

#### **اعضاء : (اسامی به ترتیب حروف الفبا)**

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش جندی  
شاپور

ارزانی ، بهاره  
( فوق لیسانس شیمی )

کارشناس

جولاباف ، الهام  
( فوق لیسانس شیمی )

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش جندی  
شاپور

چرم زاده ، مهرناز  
( فوق لیسانس شیمی )

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

دایی ، مینا  
( فوق لیسانس شیمی )

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش جندی  
شاپور

دوستی خواه ، سمیرا  
( فوق لیسانس شیمی )

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

سرکارزاده ، افسون  
( فوق لیسانس شیمی )

شجاع ، سید محمد رضا  
(فوق لیسانس شیمی)

پژوهنده ارشد پژوهشگاه صنعت نفت

صخراوی، ساجده  
(فوق لیسانس مهندسی صنایع)

شیمیست ارشد پتروشیمی بندر امام

عباسی ، محمد رضا  
(لیسانس مهندسی شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روپینا

گیلاسی ، فهیمه  
( فوق لیسانس شیمی )

آزمایشگر اداره شیمیایی شرکت ملی مناطق  
نفت خیز جنوب

ممبنی ، مهدی  
( لیسانس مهندسی پلیمر )

### ویراستار:

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

مهرمولایی ، فاطمه  
( فوق لیسانس شیمی )

## فهرست مندرجات

### صفحه

### عنوان

ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	هدف و دامنه کاربرد
۱	مراجع الزامی
۲	اصول آزمون
۲	وسایل
۴	مواد و/ یا واکنشگرها
۵	نمونه برداری
۵	نصب دستگاه
۶	کالیبراسیون و استانداردسازی
۷	روش انجام آزمون
۸	محاسبات
۹	کنترل کیفیت / تضمین کیفیت (QA/QC)
۹	دقت و انحراف
۱۱	گزارش آزمون
۱۲	پیوست الف (اطلاعاتی)-پایش کنترل کیفیت

## پیش گفتار

استاندارد " فرآورده‌های نفتی- اندازه‌گیری مقادیر ناچیز نیتروژن در هیدروکربن‌های نفتی مایع به روش احتراق اکسایشی دریچه ورودی/ سرنگ و آشکارسازی لومینسانس شیمیایی " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده است و در شصتمین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد فراورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۴/۰۹/۱۶ تصویب شد. اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران براساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

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

ASTM D4629:2012, Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection

## فراورده‌های نفتی - اندازه گیری مقادیر ناچیز نیتروژن در هیدروکربن‌های نفتی مایع به روش احتراق اکسایشی دریچه ورودی / سرنگ و آشکارسازی لومینسانس شیمیایی

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 محدودیت‌ها قبل از استفاده بر عهده کاربر این استاندارد است.

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش اندازه گیری مقادیر ناچیز نیتروژن کل است که به طور طبیعی در هیدروکربن‌های مایع با دمای جوش در محدوده تقریبی  $400^{\circ}\text{C}$  تا  $50^{\circ}\text{C}$  و گرانروی در محدوده تقریبی  $0.2 \text{ mm}^2/\text{s}$  تا  $10 \text{ mm}^2/\text{s}$  در دمای اتاق یافته می‌شود.

این استاندارد برای نفتاهای، محصولات تقطیر و روغن‌های حاوی نیتروژن کل، در محدوده  $0.3 \text{ mg/kg}$  تا  $100 \text{ mg/kg}$  کاربرد دارد. برای هیدروکربن‌های مایع حاوی نیتروژن کل بیشتر از  $100 \text{ mg/kg}$ ، استاندارد ASTM D 5762 می‌تواند مناسب‌تر باشد.

این استاندارد به طور موفقیت آمیزی در مطالعات بین آزمایشگاهی برای انواع نمونه‌های خارج از محدوده هدف، به‌وسیله رقیق‌سازی نمونه در یک حلال مناسب، به منظور رساندن غلظت و گرانروی به محدوده قابل کاربرد این استاندارد، به کار گرفته شد. با این حال، بر عهده آزمون گر است که حلالیت نمونه در حلال را تصدیق کند و ورود مستقیم نمونه رقیق‌شده با استفاده از سرنگ به داخل کوره، به دلیل گرم‌آکافت<sup>۱</sup> نمونه یا حلال در سوزن سرنگ<sup>۲</sup> منجر به ایجاد نتایج کم‌تر از مقدار واقعی نشود.

زمانی که مواد اولیه حتی حاوی مقادیر ناچیزی از مواد نیتروژن‌دار باشند، ممکن است بعضی از کاتالیزورهای فرایندی مورد استفاده در پالایش شیمیایی و نفتی مسموم شوند.

این استاندارد برای اندازه گیری نیتروژن پیوندی در خوراک فرایند و هم‌چنین برای کنترل ترکیبات نیتروژن در محصولات نهایی کاربرد دارد.

### 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.

1- Pyrolysis

2- Syringe needle

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 مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.  
استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

- ۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲، تعیین چگالی و چگالی نسبی مایعات با استفاده از چگال سنج دیجیتال - روش آزمون
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷، اندازه‌گیری چگالی، چگالی نسبی یا گراویتی API نفت خام و فراورده‌های نفتی مایع با استفاده از روش هیدرومتر - روش آزمون

**2-4** ASTM D5762, Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence

**2-5** ASTM D6299, Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

### ۳ اصول آزمون

نمونه هیدروکربن نفتی مایع، بهوسیله سرنگ یا سیستم ورودی قایقی<sup>۱</sup>، به جریانی از گاز بی‌اثر (هلیم یا آرگون) وارد می‌شود. نمونه، تبخیر شده و به یک ناحیه با دمای بالا که اکسیژن به آن وارد می‌شود، حمل می‌شود و نیتروژن دارای پیوند آلی، به نیتریک اکسید (NO) تبدیل می‌شود. NO با ازن تماس پیدا کرده و به نیتروژن دی‌اکسید (NO<sub>2</sub>) برانگیخته تبدیل می‌شود. نور نشر شده هنگام تخریب NO<sub>2</sub> برانگیخته، بهوسیله یک لوله تکثیر کننده فوتون<sup>۲</sup> آشکارسازی می‌شود و علامت ایجاد شده، سنجشی از نیتروژن موجود در نمونه است.

### ۴ وسایل

۱-۴ کوره، الکتریکی، نگهدارشته شده در یک دمای کافی برای تبخیر و گرمکافت تمامی نمونه و اکسید کردن نیتروژن دارای پیوند آلی به NO. دما(ها)ی کوره باید بهصورتی باشد که توسط سازنده (عموماً حدود ۱۰۰۰ °C) توصیه شده است.

۲-۴ لوله احتراق، که از جنسی ساخته شده که مطابق ویژگی‌های سازنده دستگاه است.

1- Boat inlet

2- Photomultiplier

**۳-۴** لوله خشک کن، بخارات آب موجود در محصولات واکنش، باید قبل از اندازه‌گیری به وسیله آشکارساز، حذف شوند. این کار می‌تواند با یک اسکرaber<sup>۱</sup> منیزیم پرکلرات ( $Mg(ClO_4)_2$ ) یا یک لوله خشک کن غشایی (خشک کن تراوایی) یا با استفاده از هر وسیله دیگری که سازنده دستگاه به صورت اختصاصی برای دستگاه مورد استفاده، مشخص کرده است، کامل شود.

**۴-۴** آشکارساز لومینسانس شیمیایی، دارای قابلیت اندازه‌گیری نور نشر شده از واکنش بین NO و ازن باشد.

**۵-۴** سیستم جمع‌زن<sup>۲</sup>، دارای تضعیف قابل تغییر<sup>۳</sup> و با قابلیت اندازه‌گیری، تقویت و یکپارچه‌سازی<sup>۴</sup> جریان آشکارساز لومینسانس شیمیایی. یک ساختار<sup>۵</sup> در پردازنده میکرو یا سیستم متصل به کامپیوتر می‌تواند این کارها را انجام دهد.

**۶-۴** سرنگ میکرولیتری، با ظرفیت  $\mu l$  ۵،  $\mu l$  ۱۰،  $\mu l$  ۲۵،  $\mu l$  ۵۰ یا  $\mu l$  ۲۵۰ قادر به انتقال درست مقادیر میکرولیتری مورد نیاز. توصیه می‌شود سوزن سرنگ به اندازه کافی بلند باشد که هنگام تزریق نمونه به داغ‌ترین بخش ورودی کوره برسد. مجاز است که سرنگ قسمتی از یک وسیله تزریق و نمونه‌برداری خودکار باشد که با دستگاه به کار می‌رود.

**۷-۴** ثبات نمودار نواری (اختیاری)

**۸-۴** سیستم ورودی نمونه، از یکی از موارد زیر باید استفاده شود:

**۱-۸-۴** سرنگ دستی

**۲-۸-۴** سرنگ، دارای یک سیستم تزریق کننده با سرعت ثابت، با قابلیت انتقال نمونه با یک سرعت کنترلی دقیق باشد.

**۳-۸-۴** سیستم ورودی قایقی، به منظور تسهیل آنالیز نمونه‌ای که با سوزن سرنگ برهمنش دارد. استفاده از لوله گرم‌آکافت برای ورودی قایقی ممکن است به ساختار ویژه‌ای به منظور امکان قرارگیری کامل قایق بر روی بخش ورودی کوره نیاز داشته باشد. مجاز است سیستم ورودی قایقی را خارج از کوره تا دمایی پایین‌تر از دمای اتاق خنک کرد تا از اتلاف حرارت هنگامی که قایق از کوره خارج می‌شود، جلوگیری شود. خنک‌سازی سیستم ورودی قایقی ممکن است هم‌چنین شناس احتراق نمونه در قایق را قبل از ورود آن به داخل کوره کاهش دهد و ممکن است هنگام کار با نمونه‌های فرار مانند نفتا، یک سیستم ورودی قایقی مورد نیاز باشد.

---

1- Scrubber

2- Totalizer

3- Variable attenuation

4- Integrating

5- Built

**۹-۴** لوله کوارتز<sup>۱</sup> (اختیاری)، ممکن است با مس(II) اکسید (CuO) یا کاتالیزورهای اکسایشی دیگر، مطابق توصیه سازنده دستگاه، پر شده باشد تا به کامل شدن اکسایش کمک شود. این وسیله در انتهای خروجی لوله گرمایش قرار می‌گیرد.

**۱۰-۴** سیستم خلاً (اختیاری)، آشکارساز لومینسانس شیمیایی ممکن است به یک سیستم خلاً مجهز شده باشد که سلول واکنش را در فشار کاهش یافته (نوعاً ۲,۷ kPa تا ۳,۳ kPa) نگهدارد. این کار می‌تواند نسبت علامت به نویه آشکارساز را بهبود ببخشد.

**۱۱-۴** ترازوی تجزیه‌ای (اختیاری)، با دقت  $\pm 0,01 \text{ mg}$

## ۵ مواد و / یا واکنشگرها

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

**۱-۵** منیزیم پرکلرات ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )، برای خشک کردن محصولات حاصل از احتراق (درصورتی که از خشک کن نفوذی استفاده نمی‌شود).

هشدار- منیزیم پرکلرات اکسیده قوی و تحریک کننده است.

**۲-۵** گاز بی‌اثر، آرگون یا هلیم، با درجه خلوص فوق العاده بالا (UHP)<sup>۲</sup>

**۳-۵** اکسیژن، (با درجه خلوص٪ ۹۹,۸ یا بیشتر، درجه خلوص٪ ۹۹,۹۹۶ توصیه شده است).

هشدار- اکسیژن به شدت احتراق را تسريع می‌کند.

**۴-۵** حلال‌ها، برای رقیق‌سازی و انطباق بافت نمونه<sup>۳</sup> مانند، تولوئن، ایزواکتان، زایلن، استون، ستان (حلال‌های دیگری که مشابه آن‌ها در نمونه مورد آزمون وجود دارد نیز قابل قبول هستند). توصیه می‌شود حلال‌ها حداکثر حاوی  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  نیتروژن باشند.

هشدار- حلال‌ها اشتعال پذیر هستند.

**۵-۵** پیریدین

هشدار- پیریدین اشتعال پذیر و تحریک کننده است.

**۶-۵** کاربازول

1 -Quartz Insert Tube

2- Ultra High Purity

3- Matrix matching

**۷-۵** محلول ذخیره نیتروژن با غلظت  $1000 \mu\text{g/ml}$ ، یک محلول ذخیره با استفاده از توزین درست  $1,195 \text{ g}$  کاربازول یا  $565 \text{ g}$  پیریدین، با تقریب یک میلی‌گرم، در یک بالن حجم سنجی  $100 \text{ ml}$  که وزن آن بر روی ترازو صفر شده است، تهیه کنید (بند ۷-۵ را ببینید). هنگام استفاده از کاربازول، مجاز است که پس از آن پانزده میلی‌لیتر استون افزوده شود که به حل کردن آن کمک کند. با حلال انتخاب شده به حجم برسانید. غلظت دقیق محلول ذخیره را براساس جرم واقعی پیریدین یا کاربازول مورد استفاده، محاسبه کنید و برای تمامی فاکتورهای غلظتی مشخص<sup>۱</sup> از پیریدین یا کاربازول تصحیح کنید. رقیق کردن بیشتر این محلول ذخیره برای دست‌یابی به غلظت‌های نیتروژن دلخواه مجاز است.

**۸-۵** استفاده از استانداردهای کالیبراسیون حاصل از منابع تجاری در صورت مطابقت با الزامات این استاندارد، مجاز است.

**یادآوری ۱**- توصیه می‌شود پیریدین با حلال‌های دارای دمای جوش پایین (کمتر از  $220^\circ\text{C}$ ) استفاده شود.

**یادآوری ۲**- توصیه می‌شود کاربازول با حلال‌های دارای دمای جوش بالا (بیشتر از  $220^\circ\text{C}$ ) استفاده شود.

**یادآوری ۳**- توصیه می‌شود استانداردهای کاری به‌طور منظم براساس دفعات استفاده و ماندگاری<sup>۲</sup>، مجدداً مخلوط شوند. معمولاً استانداردها عمر مفیدی در حدود ۳ ماه دارند و توصیه می‌شود هنگامی که مورد استفاده قرار نمی‌گیرند، در یخچال نگهداری شوند.

**۸-۵** سیم مس(III) اکسید ، بهصورتی که توسط سازنده دستگاه توصیه شده است.

**۹-۵** پشم کواتز (اختیاری)، یا ماده جاذب مناسب دیگری که پایدار باشد و قابلیت تحمل دماهای داخل کوره را داشته باشد (یادآوری را ببینید).

**یادآوری** - موادی که الزامات بند ۹-۵ را برآورده می‌کنند، برای استفاده در قایقهای نمونه توصیه می‌شوند تا تزریق یکنواخت‌تری از نمونه را به داخل قایق، بهوسیله نفوذ<sup>۳</sup> تمامی قطره‌های باقیمانده نمونه از نوک سوزن سرنگ قبل از ورود نمونه به داخل کوره، ارائه کند. برای راهنمایی بیشتر با سازنده دستگاه مشورت کنید.

## ۶ نمونه‌برداری

به منظور محافظت از اجزای تشکیل‌دهنده فرار که ممکن است در بعضی از نمونه‌ها وجود داشته باشد، به مدت زمان طولانی‌تر از آن چه ضرورت دارد، پوشش نمونه‌ها را برندارید. نمونه‌ها را تا حد ممکن بلافصله بعد از جدا کردن از منابع اصلی<sup>۴</sup> آنالیز کنید تا از اتلاف نیتروژن یا آلوده شدن نمونه، به علت در معرض بودن یا تماس با طرف نمونه، جلوگیری شود.

1- Known purity factors

2- Age

3- Wicking

4- Bulk supplies

- ۱-۷ دستگاه را مطابق دستورالعمل‌های سازنده نصب کنید.
- ۲-۷ جریان‌های گاز و دمای گرمایش را مطابق توصیه سازنده دستگاه تنظیم کنید.

## ۸ کالیبراسیون و استانداردسازی

۱-۸ مجموعه‌ای از استانداردهای کالیبراسیون را از محلول ذخیره (بند ۷-۵) تهیه کنید که گستره عملیات را در بر بگیرد و از لحاظ نوع نیتروژن و بافت، مشابه نمونه‌های مورد آنالیز باشد. به منظور ایجاد منحنی کالیبراسیون باید حداقل دو استاندارد کالیبراسیون، علاوه بر حلال شاهد، استفاده شود.

۲-۸ حجم یا جرم ماده مورد آنالیز را با استفاده از یکی از روش‌های حجم‌سنجی یا وزن‌سنجی که در ادامه شرح داده می‌شود، تعیین کنید.

۳-۸ اندازه‌گیری حجم‌سنجی ماده تزریق شده، بهوسیله پر کردن سرنگ تا سطح٪ ۸۰، فشردن پیستون به‌طوری که هلال پایینی مایع<sup>۱</sup> بر روی خط مقیاس٪ ۱۰ قرار بگیرد و یادداشت کردن حجم مایع موجود در سرنگ، بدست می‌آید. بعد از تزریق ماده، دوباره پیستون را فشار دهید تا جایی که هلال پایینی مایع بر روی خط مقیاس٪ ۱۰ قرار بگیرد و حجم مایع موجود در سرنگ را یادداشت کنید. تفاوت بین دو حجم قرائت شده همان حجم ماده تزریق شده است.

۴-۸ به‌طور جایگزین مجاز است که از یک وسیله نمونه‌برداری و تزریق خودکار به‌منظور تزریق حجم‌سنجی یک حجم تجدیدپذیر از ماده به داخل کوره استفاده کرد.

۵-۸ اندازه‌گیری وزن‌سنجی ماده تزریق شده بهوسیله توزین سرنگ قبل و بعد از تزریق، به‌منظور تعیین مقدار ماده تزریق شده، به‌دست می‌آید. این روش کار دقیق نسبت به روش کار حجم‌سنجی ارائه می‌دهد؛ به شرط آن که یک ترازو با دقیق حداقل  $1\text{ mg} \pm 0.01$  استفاده شود.

۶-۸ به‌منظور وارد کردن نمونه به کوره، سوزن سرنگ را تا مخزن سرنگ<sup>۲</sup> در درپوش ورودی<sup>۳</sup> قرار داده و نمونه یا استاندارد را با یک سرعت یکنواخت، به‌گونه‌ای که توسط سازنده دستگاه مشخص شده است (معمولًاً  $2\text{ ml/s}$  تا  $10\text{ ml/s}$ ) تزریق کنید. سرعت تزریق به عواملی مانند گرانزوی، نوع هیدروکربن و غلظت نیتروژن بستگی دارد. هر آزمون گر باید روشی را به کار برد که به موجب آن، سرعت تزریق پایدار و یکنواخت تضمین شود. مجاز است که از یک وسیله نمونه‌برداری و تزریق خودکار به‌منظور وارد کردن ماده با یک سرعت

1- Lower liquid meniscus

2- Syringe barrel

3- Inlet septum

تجددی پذیر استفاده کرد. اگر از یک وسیله نمونه برداری و تزریق خودکار استفاده نمی شود، مقدار ماده تزریق شده را با استفاده از بند ۱-۲-۸ (روش کار حجم سنجی) یا بند ۳-۲-۸ (روش کار تزریق وزن سنجی) تعیین کنید.

**یادآوری ۱** - برای سرعت تزریق ثابت تر و نتایج تجزیه ای بهتر، ممکن است یک واحد تزریق با سرعت ثابت یا وسیله نمونه برداری و تزریق خودکار مفید باشد. تشکیل کک<sup>۱</sup> در خروجی لوله احتراق ممکن است سرعت بسیار زیاد تزریق را نشان دهد. برای استفاده از پیشنهادات با سازنده مشورت کنید.

**یادآوری ۲** - با تزریق مستقیم کمتر از ۵ mg/kg نیتروژن، ممکن است شاهد در پوش-سوzen اهمیت فرایندهای بیابد. خطای ناشی از این مورد را می توان با قراردادن سوزن سرنگ در ورودی داغ و اجازه دادن به شاهد در پوش-سوzen برای تمیز شدن، قبل از تزریق نمونه، از بین برد.

**۴-۸** در صورتی که از یک سیستم ورودی قایقی استفاده می شود، ماده مورد آنالیز با استفاده از یکی از روش های آزمون شرح داده شده در بند های ۱-۲-۸، ۲-۲-۸ یا ۳-۲-۸ به داخل یک قایق کوارتز تزریق می شود و قایق کوارتز به داخل قسمت داغ لوله احتراق حرکت داده می شود. به منظور انتخاب سرعت حرکت قایق در کوره و مدت زمان نگهداری قایق در قسمت داغ لوله احتراق، به دستور العمل های سازنده مراجعه شود.

**۵-۸** بسته به قابلیت دستگاه های مورد استفاده، منحنی های کالیبراسیون باید به یکی از روش های زیر ایجاد شوند.

**۱-۵-۸** برای سیستم هایی که از یک ریز پردازنده یا سیستم کامپیووتری برای جمع آوری داده ها و ایجاد منحنی کالیبراسیون استفاده می کنند، منحنی کالیبراسیون باید براساس رگرسیون خطی<sup>۲</sup> حداقل سه داده تکراری هر استاندارد کالیبراسیون، باشد.

**۲-۵-۸** برای آن آشکار سازهایی که به ریز پردازنده یا سیستم کامپیووتری برای ایجاد منحنی کالیبراسیون مجهر نیستند، یک منحنی کالیبراسیون به صورت زیر رسم می شود. اندازه گیری هر استاندارد کالیبراسیون و شاهد را سه مرتبه تکرار کنید تا میانگین پاسخ نهایی برای هر کدام تعیین شود. یک منحنی از پاسخ آشکار ساز (شمارش انگرالی<sup>۳</sup>) در مقابل نانو گرم های نیتروژن تزریق شده رسم کنید و بهترین خط مستقیم منطبق بر داده های رسم شده را اعمال کنید.

**۶-۸** منحنی پاسخ باید به صورت خطی با مقدار حداقل  $R^2$  برابر با ۰,۹۹۹ باشد. عرض از مبدا نباید از صفر عبور کند. هر روزی که از دستگاه استفاده می شود، منحنی کالیبراسیون باید بررسی شود (بند ۱۱ را ببینید).

## ۹ روش انجام آزمون

1- Coke

2- Linear regression

3- Integration counts

هشدار - در این استاندارد دمای های بالا به کار گرفته می شود. هنگام استفاده از مواد اشتعال پذیر در نزدیکی کوره گرما کافت مراقب باشید.

۱-۹ آزمونه را مطابق بند ۶ نمونه برداری کنید. غلظت نیتروژن موجود در آزمونه باید کمتر از غلظت ترین استاندارد استفاده شده در کالیبراسیون باشد. بسته به دستگاهی که استفاده می شود، تزریق حجم های در گستره  $1\text{ }\mu\text{l}$  تا  $100\text{ }\mu\text{l}$  قابل قبول است. حجم نمونه تزریق شده باید مشابه حجم استانداردهای تزریق شده مورد استفاده در کالیبراسیون باشد.

۲-۹ یک سرنگ میکرولیتری را چند مرتبه با نمونه مورد اندازه گیری بشویید و آن را با استفاده از روش شرح داده شده در بند های ۲-۸ تا ۴-۸ (بسته به این که چه سیستم ورودی قایقی استفاده می شود) به کوره وارد کنید. برای نمونه های با غلظت نیتروژن  $1\text{ mg/kg}$  تا  $10\text{ mg/kg}$ ، عموماً حجم تزریق  $10\text{ }\mu\text{l}$  می باشد. برای نمونه های با غلظت نیتروژن کمتر از  $1\text{ mg/kg}$ ، حجم نمونه تزریق شده می تواند تا  $100\text{ }\mu\text{l}$  افزایش یابد. از توصیه سازنده دستگاه در مورد حجم نمونه بر اساس نوع نمونه و مقدار نیتروژن موجود پیروی کنید.

۳-۹ به منظور به دست آوردن یک نتیجه، هر آزمونه را حداقل سه مرتبه اندازه گیری و میانگین پاسخ آشکارساز را محاسبه کنید.

## ۱۰ محاسبات

۱-۱۰ برای نمونه هایی که به روش حجم سنجی (بند ۱-۲-۸ یا ۲-۲-۸) وارد می شوند، مقادیر چگالی مورد استفاده برای محاسبات با استفاده از استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷، استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۲۲ یا معادل آن ها، در دمای محیط اندازه گیری می شود.

۲-۱۰ مقدار نیتروژن نمونه را بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم برای میانگین سه اندازه گیری محاسبه کنید که یک نتیجه منفرد را به صورت رابطه ۱ یا ۲ ایجاد می کند:

$$(\text{mg/kg}) = \frac{\text{مقدار نیتروژن}}{(I - I_0) \times K / (S \times V \times D)} \quad (1)$$

یا

$$(\text{mg/kg}) = \frac{\text{مقدار نیتروژن}}{(I - I_0) \times K / (S \times M)} \quad (2)$$

که در آن:

چگالی نمونه بر حسب گرم بر میلی لیتر؛  $D$

شیب منحنی کالیبراسیون بر حسب شمارش بر نانو گرم نیتروژن؛  $S$

حجم نمونه بر حسب میکرولیتر؛  $V$

فاکتور رقیق سازی؛  $K$

جرم نمونه بر حسب میلی گرم؛  $M$

میانگین پاسخ آشکارساز، شمارش انتگرالی؛ و  
عرض از مبدا منحنی کالیبراسیون، شمارش انتگرالی. I<sub>0</sub>

۳-۱۰ برای تجزیه‌گرهایی که به یک تنظیم کالیبراسیون مجهر هستند، مقدار نیتروژن نمونه بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم به صورت رابطه ۳ یا ۴ محاسبه می‌شود (میانگین سه اندازه‌گیری یک نتیجه منفرد را ایجاد می‌کند) :

$$(mg/kg) = (I - B) \times K / (V \times D) \quad (3)$$

یا

$$(mg/kg) = (I - B) \times K / M \quad (4)$$

که در آن:

چگالی نمونه بر حسب گرم بر میلی لیتر؛ D

شیب منحنی کالیبراسیون بر حسب شمارش بر نانوگرم نیتروژن؛ S

حجم نمونه بر حسب میکرولیتر؛ V

فاکتور رقیق‌سازی؛ K

جرم نمونه بر حسب میلی گرم؛ M

قرائت چشمی نمونه از روی صفحه نمایش<sup>۱</sup> بر حسب نانوگرم نیتروژن؛ I

میانگین قراءت چشمی نمونه شاهد از روی صفحه نمایش بر حسب نانوگرم نیتروژن. B

## ۱۱ کنترل کیفیت / تضمین کیفیت (QA/QC)<sup>۲</sup>

۱-۱۱ عملکرد دستگاه و روش انجام آزمون را به وسیله آنالیز یک نمونه QC تایید کنید.

۱-۱-۱۱ هنگامی که قوانین کنترل کیفیت (QC)/تضمین کیفیت (QA) قبل از آزمون برقرار باشند، مجاز است که این قوانین به منظور تایید قابلیت اعتبار نتیجه آزمون مورد استفاده قرار گیرند.

۲-۱-۱۱ هنگامی که هیچ قانون QA/QC در محل آزمون برقرار نباشد، پیوست الف می‌تواند به عنوان سیستم استفاده شود.

۲-۱۱ به کاربران این استاندارد توصیه می‌شود که در تفاوتات قراردادی، یک یا تعداد بیشتری از طرفهای قرارداد می‌توانند و مجازند که پیوست الف را یک آئین کار الزامی قرار دهند.

1 -Display  
2-Quality Assurance

## ۱۲ دقت و انحراف<sup>۱</sup>

۱-۱۲ دقت این روش آزمون براساس بررسی آماری نتایج بین آزمایشگاهی بهصورت زیر تعیین شده است  
(جدول ۱):

۱-۱-۱۲

### تکرارپذیری

تفاوت بین نتایج دو آزمون که توسط یک آزمون‌گر با یک دستگاه تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون مشابه که در مدت زمان طولانی و در عملیات عادی و صحیح روش آزمون به دست آمده است. تنها یک مورد از ۲۰ مورد از مقدار بهدست آمده از رابطه ۵ بیشتر شود.

$$r = 0,1825 (X)^{+0,5149} \quad (5)$$

که در آن:

X میانگین دو نتیجه است.

۲-۱-۱۲

### تجددیدپذیری

تفاوت بین نتایج دو آزمون مستقل و مجزا که توسط آزمون‌گرهای مختلف روی ماده آزمون مشابه که در مدت زمان طولانی و در عملیات عادی و صحیح روش آزمون به دست آمده است. تنها یک مورد از ۲۰ مورد از مقدار بهدست آمده از رابطه ۶ بیشتر شود.

$$R = 0,8094 (X)^{+0,5149} \quad (6)$$

که در آن:

X میانگین دو نتیجه است.

۲-۱۲

### انحراف

از آنجایی که هیچ ماده مرجع قابل قبول حاوی مقدار کم و معینی نیتروژن در یک هیدروکربن نفتی مایع به منظور تعیین انحراف روش آزمون وجود ندارد، نمی‌توان انحراف را تعیین کرد.

### جدول ۱- تکرارپذیری و تجدیدپذیری

تجددپذیری (R)	تکرارپذیری (r)	غلظت نیتروژن (mg/kg)
۸,۷	۲,۰	۱۰۰
۷,۵	۱,۷	۷۵
۶,۱	۱,۴	۵۰
۴,۲	۱,۰	۲۵
۲,۶	۰,۶	۱۰
۰,۸۱	۰,۱۸	۱
۰,۴۴	۰,۱۰	۰,۳

### ۱۳ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

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

۲-۱۳ شناسایی نمونه؛

۳-۱۳ هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ملی بیان نشده یا به طور اختیاری در نظر گرفته می‌شود؛

۴-۱۳ نام و نام خانوادگی آزمون‌گر؛

۵-۱۳ تاریخ انجام آزمون؛

۶-۱۳ برای نتایج برابر یا بزرگتر از  $1 \text{ mg/kg}$ ، هنگامی که نتیجه با دو یا چند رقم بامعنی در دسترس است، نتیجه نیتروژن را با دو رقم بامعنی گزارش کنید. برای نتایج کوچکتر از  $1 \text{ mg/kg}$ ، نتیجه نیتروژن را با تقریب  $1 \text{ mg/kg}$  گزارش کنید. بیان کنید که نتایج مطابق این استاندارد به‌دست آمده‌اند.

## پیوست الف

### (آگاهی دهنده)

#### پایش کنترل کیفیت (QC)

الف-۱ عملکرد دستگاه یا روش آزمون را به وسیله آنالیز نمونه (های) 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 (استاندارد ASTM D 6299 و سند ASTM MNL7<sup>۱</sup> 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 (استاندارد ASTM D 6299 و سند ASTM MNL7 را ببینید). دلیل یا دلایل اصلی هر داده خارج از محدوده کنترل را بررسی کنید.

الف-۴ در صورت عدم وجود الزامات صریح و روشن ارائه شده در روش آزمون، تکرار آزمون QC به میزان بحرانی بودن<sup>۲</sup> کیفیت اندازه‌گیری شده، پایداری اثبات شده روش آزمون و نیازمندی‌های مشتری بستگی دارد. معمولاً يك نمونه QC در هر روزی که آزمون انجام می‌شود با نمونه‌های معمول آنالیز می‌شود. اگر تعداد زیادی نمونه به صورت معمول آنالیز می‌شود، افزایش تعداد QC توصیه می‌گردد. با این حال، هنگامی که 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 (استاندارد ASTM D 6299 را ببینید).

الف-۵ توصیه می‌شود که در صورت امکان، نوع نمونه QC که معمولاً آزمون می‌شود، نماینده ماده‌ای باشد که به صورت معمول آنالیز می‌گردد. توصیه می‌شود يك منبع گسترده از ماده نمونه QC برای دوره معین استفاده در دسترس باشد و باید تحت شرایط پیش‌بینی شده ذخیره‌سازی همگن و پایدار باشد.

الف-۶ برای راهنمایی بیشتر درمورد QC و روش‌های نموداری کنترل<sup>۳</sup>، استاندارد ASTM D 6299 و سند ASTM MNL7 را ببینید.

---

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

2-Criticality

3-Control charting techniques