



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۳۲۸۱

تجدید نظر دوم

۱۳۹۳

INSO

3281

2nd.Revision

2015

روغن‌های روان‌کننده – اندازه‌گیری باریوم،
کلسیم، منیزیم و روی در روغن‌های
روان‌کننده کارنکرده به روش طیف‌سنجی
جذب اتمی

**Lubricating oils – Determination of
barium, calcium, magnesium and zinc in
unused oils by
atomic absorption spectrometry**

ICS: 71.040.50, 75.100

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

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

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

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

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

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«روغن‌های روان‌کننده – اندازه‌گیری باریم، کلسیم، منیزیم و روی در روغن‌های روان‌کننده کارنکرده

به روش طیف‌سنجی جذب اتمی»

(تجدید نظر دوم)

سمت و / یا نمایندگی

پژوهشگاه استاندارد

رئیس:

امینیان، وحید

(کارشناس ارشد شیمی)

دبیر:

اخپاری، شهاب

(کارشناس ارشد شیمی)

اداره کل استاندارد آذربایجان شرقی

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اصلانی، سعید

(کارشناس شیمی)

پارک علم و فناوری استان آذربایجان شرقی

امیرشقاقی، احمد

(دکترای مهندسی شیمی)

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر

تقی‌نژاد، ژاله

(کارشناس شیمی)

شرکت پایه گستر سهند

زینالی، مجید

(کارشناس ارشد شیمی)

پتروشیمی تبریز

قاسمی، عبدالحسین

(کارشناس ارشد مهندسی پلیمر)

پتروشیمی تبریز

نوشاد، آرش

(کارشناس ارشد شیمی)

پالایشگاه تبریز

دانشگاه صنعتی سهند

یگانی، رضا
(دکتری مهندسی پلیمر)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
ز	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ نمونه برداری
۲	۴ خلاصه روش آزمون
۲	۵ روش انجام آزمون
۸	۶ گزارش آزمون
۸	۷ کنترل کیفیت
۸	۸ دقت و اریبی
۱۱	پیوست الف (اطلاعاتی) پایش کنترل کیفیت
۱۲	پیوست ب (اطلاعاتی) نکات مفید برای اجرای این روش آزمون

پیش گفتار

استاندارد "روغن‌های روان‌کننده - اندازه‌گیری باریم، کلسیم، منیزیم و روی در روغن‌های روان‌کننده کارنکرده به روش طیف‌سنجی جذب اتمی" نخستین بار در سال ۱۳۸۶ تدوین شد. این استاندارد بر اساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط سازمان ملی استاندارد ایران و تاکید کمیسیون‌های مربوط برای دومین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در چهل و یکمین اجلاس کمیته ملی استاندارد نفت و فراورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۳/۱۱/۳۰ تصویب شد و اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۳۲۸۱: سال ۱۳۸۶ است.

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

ASTM D4628-11: Analysis of Barium, Calcium, Magnesium and Zinc In Unused Lubricating Oils By Atomic Absorption Spectrometry

مقدمه

بعضی از روغن‌ها با مخلوط مواد افزودنی¹ دارای فلز که به عنوان پاک کننده، ضد اکسایش، عامل ضد سایش و غیره عمل می‌کنند فرمول‌بندی شده‌اند. بعضی از این مخلوط مواد افزودنی دارای یک یا چند فلز باریوم، کلسیم، روی و منیزیم هستند. این روش آزمون، امکان اندازه‌گیری غلظت این فلزات را که نشان‌گر مقدار مخلوط ماده افزودنی در این روغن‌هاست مهیا می‌سازد.

روغن‌های روان‌کننده - اندازه‌گیری باریم، کلسیم، منیزیم و روی در روغن‌های روان‌کننده کارنکرده به روش طیف‌سنجی جذب اتمی

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روش آزمون اندازه‌گیری باریم، کلسیم، منیزیم و روی در روغن‌های روان‌کننده کارنکرده به وسیله دستگاه جذب اتمی می‌باشد.

۲-۱ این استاندارد برای اندازه‌گیری باریم در محدوده ۰/۰۰۵ درصد وزنی تا ۱/۰ درصد وزنی و کلسیم و منیزیم از ۰/۰۰۲ درصد وزنی تا ۰/۳ درصد وزنی و روی از ۰/۰۰۲ درصد وزنی تا ۰/۲ درصد وزنی در روغن‌های روان‌کننده کاربرد دارد.

۳-۱ غلظت‌های بالاتر را می‌توان با رقیق‌سازی اندازه‌گیری نمود. غلظت‌های پایین‌تر تا حدود ۱۰ قسمت در میلیون^۱ نیز با این روش آزمون قابل اندازه‌گیری است. استفاده از این روش آزمون در اندازه‌گیری چنین غلظت‌های پایینی باید مورد توافق طرفین ذی‌نفع باشد.

۴-۱ روغن‌های روان‌کننده‌ای که حاوی بهبود دهنده شاخص گرانروی هستند، ممکن است به دلیل استفاده از محلول‌های استاندارد عاری از بهبود دهنده شاخص گرانروی به هنگام کالیبراسیون، نتایج عددی پایین‌تری را نشان دهند.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای 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 تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

2-1 ASTM D6299, Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

۳ نمونه‌برداری

نمونه را قبل از نمونه‌برداری خوب هم بزنید تا کاملاً یکنواخت شود.

1 - Part per million

۴ خلاصه روش آزمون

روغن پایه به یک نمونه با وزن معین، تا رسیدن به وزن کل (1.0 ± 0.25) g افزوده می‌شود. ۵۰ ml از یک حلال نفتی^۱، دارای پتاسیم به عنوان بازدارنده یونیزاسیون به آن اضافه می‌شود و نمونه و روغن در حلال حل می‌شوند. هشدار ۱- حلال نفتی سمی و قابل انفجار می‌باشد.

محللول‌های استاندارد نیز به همین روش مشابه تهیه و در صورت نیاز برای تهیه محصول با وزن کل ۰٫۲۵ g، روغن افزوده می‌شود. این محللول‌ها در شعله طیف‌سنج جذب اتمی سوزانده می‌شود. برای این منظور، از شعله استیلن/نیتروز اکساید^۲ استفاده می‌شود.

هشدار ۲ - آتش‌گیر بوده و بخارات آن مضر است.

۵ روش انجام آزمون

۱-۵ مواد لازم

۱-۱-۵ روغن پایه، بدون فلز و با گرانیوی حدود ۴ cSt در دمای 100°C

مقدار ۱۰۰ ml روغن خنثی که حلالیت خوبی برای استانداردها و افزودنی‌های غلیظ فراهم می‌کند، رضایت‌بخش است. از انتخاب روغن‌های با پارافین زیاد باید خودداری نمود.

۲-۱-۵ اتیل هگزانوئیک اسید، عاری از فلزات تداخل کننده باشد.

۳-۱-۵ نفت، عاری از فلز

هشدار - آتش‌گیر بوده و بخارات آن مضر است.

دارای دامنه تقطیر 170°C تا 280°C در فشار ۱۰۰ kPa (۱ atm) باشد و در صورتی که حلال نفت آلوده باشد می‌توان با عبور از میان یک نوع خاک رس^۳ آن را عاری از فلز نمود.

یادآوری ۱ - از حلال‌هایی غیر از نفت نظیر زایلن، متیل اتیل کتون و ... نیز می‌توان در این روش آزمون استفاده نمود. این در حالی است که دقت داده‌هایی که در بند ۷ ذکر شده با استفاده از نفت به دست آمده‌است.

یادآوری ۲ - نفت قبل از استفاده بهتر است از نظر مقدار فلز مورد آزمون قرار گیرد.

یادآوری ۳ - در این روش آزمون با استفاده از نفت Baker (بو گیری شده) با نقاط جوش اولیه و نهایی به ترتیب 191°C و 240°C ، ترکیب ۹۶٫۷ درصد حجمی اشباع شده‌ها، ۰٫۱ درصد حجمی الفین‌ها و حداکثر ۳٫۲ درصد حجمی آروماتیک‌ها نتایج رضایت‌بخشی به دست آمده‌است. اگر نفتی که توسط یک آزمایش‌گر به کار برده می‌شود دارای انحراف محسوسی از این ترکیب باشد، احتمال خطای زیادی وجود دارد.

۱- در این استاندارد منظور از حلال نفتی (یا نفت)، نفت سفید (Kerosine) می‌باشد.

2 - Nitrous oxide
3 - Attapulug clay

۵-۱-۴ ترکیبات فلزی محلول در روغن، مخلوط استاندارد استوک^۱، در روغن پایه

مقدار g (0.1 ± 0.25) از مخلوط استاندارد استوک که با ۵۰ ml محلول بازدارنده یونیزاسیون پتاسیم (به بند ۵-۱-۵ مراجعه کنید) رقیق شده، با استفاده از حداقل بسط مقیاس^۲ یا چرخش مشعل^۳ بهتر است در حدود 0.1 ± 0.5 برای هر کدام از عناصر باریم، کلسیم، منیزیم و روی جذب داشته باشد. محلول‌های غلیظ فلز بهتر است در سه غلظت معلوم به طور کاملا صحیحی مخلوط شود. غلظت‌های واقعی بهتر است طوری انتخاب شوند که در محدوده کاری بهینه دستگاه قرار گیرند، به عنوان راهنمایی 0.4% باریم، 0.3% کلسیم، 0.3% منیزیم و 0.6% روی به کار برده شده است. مخلوط استاندارد استوک بهتر است حرارت داده و هم‌زده شود تا از حصول محلول یکنواخت اطمینان حاصل گردد.

یادآوری- علاوه بر محلول‌های کالیبراسیون استاندارد تعیین شده در این بند، استانداردهای کالیبراسیون تک جزئی یا چند جزئی نیز می‌توان از مواد مشابه با نمونه‌های مورد آنالیز تهیه نمود، به شرط آن که استانداردهای کالیبراسیون مورد استفاده، قبلا با فنون تجزیه‌ای و اولیه (مثلا به صورت وزن‌سنجی یا حجم‌سنجی) به طور مستقل مشخص شده باشند تا سطح درصد وزن غلظت عنصری به دست آید.

۵-۱-۵ محلول بازدارنده یونیزاسیون پتاسیم، دارای یک ترکیب پتاسیم محلول در روغن که با غلظت g (0.1 ± 0.2) پتاسیم در لیتر محلول، در نفت حل شده باشد.

یادآوری- غلظت عملی پتاسیم مورد نیاز با منبع پتاسیم و نیز با شرایط دستگاهی تغییر پیدا می‌کند. برای تعیین غلظت مورد نیاز، محلول‌های دارای صفر، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ قسمت در میلیون پتاسیم را که در هر کدام از آن‌ها ۲۵ قسمت در میلیون باریم، ۵ قسمت در میلیون کلسیم وجود دارد اتمیزه کنید. نمودار جذب باریم و کلسیم برحسب غلظت پتاسیم در شکل ۱ نشان داده شده است. حداقل غلظت پتاسیم مورد نیاز، قسمت بالایی انحنای منحنی باریم و کلسیم است.

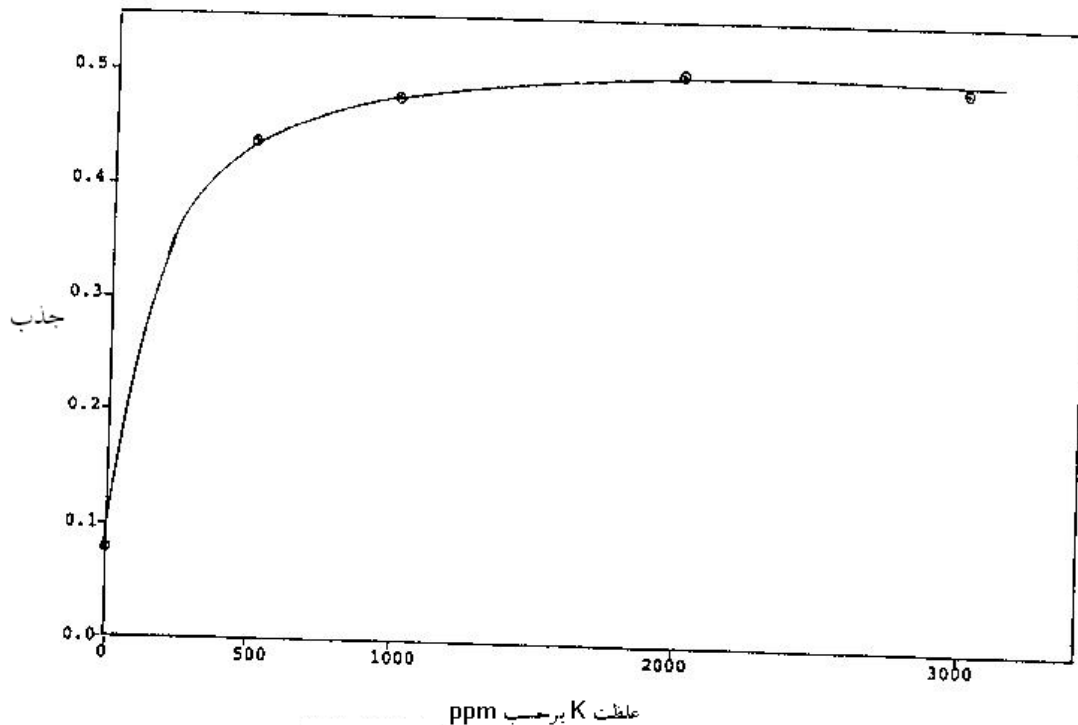
۵-۱-۶ استانداردهای کاری

استانداردهای کاری را به صورت تازه و با توزین (۱) 0.25 g، (۲) 0.20 g، (۳) 0.15 g، (۴) 0.10 g، (۵) 0.05 g و (۶) صفر گرم از مخلوط استاندارد استوک (به بند ۵-۱-۴ مراجعه کنید) تا سه رقم معنی‌دار در شش بالن ژوژه ۶۰ ml و به ترتیب با افزودن 0.05 g، 0.10 g، 0.15 g، 0.20 g و 0.25 g با دقت 0.01 g از روغن پایه تهیه می‌شود. ۵۰ ml از محلول بازدارنده یونیزاسیون پتاسیم (به بند ۵-۱-۵ مراجعه کنید) را به هر بالن ژوژه افزوده و هم بزیند تا حل شود.

یادآوری- اغلب طیف‌سنج‌های جذب اتمی پیشرفته قادر به ذخیره‌سازی بیش از سه یا چهار استاندارد کالیبراسیون در حافظه خود هستند. در چنین مواردی، از راهنمای سازنده دستگاه استفاده نموده و از جذب نمونه‌های ناشناخته در قسمت خطی محدوده کالیبراسیون مورد استفاده، مطمئن شوید.

1 - Stock
2 - Scale expansion
3 - Burner

باریم
بازدارنده یونیتراسون K در حلال نفت



شکل ۱ - نمودار باریم و کلسیم

۷-۱-۵ نمونه‌های کنترل کیفیت^۱، قسمتهایی از یک یا چند ماده نفتی مایع هستند که پایدار بوده و نشان دهنده نمونه‌های مورد نظر هستند. این نمونه‌های QC برای کنترل اعتبار فرایند آزمون، طبق بند ۷، می‌توانند به کار روند.

۲-۵ وسایل لازم

۱-۲-۵ طیف‌سنج جذب اتمی

۲-۲-۵ ترازوی دقیق آزمایشگاهی

۳-۲-۵ پیپت اندازه‌گیری خودکار یا پیپت حجم‌سنجی نوع A، با ظرفیت ۵۰ ml

۴-۲-۵ بالن ژوژه، ۶۰ ml

یادآوری - می‌توان از بالن‌های حجم‌سنجی یا بطری‌های پلاستیکی به عنوان جایگزین استفاده نمود.

۵-۲-۵ تکاننده^۲، هم‌زن مکانیکی یا حمام فراصوتی^۳، با قابلیت گنجایش بالن ژوژه‌های ۶۰ ml

۳-۵ آماده‌سازی دستگاه‌ها

1 - Quality control (QC)

2 - Shaker

3 - Ultrasonic

۵-۳-۱ برای کار با طیف‌سنج جذب اتمی از راهنمای سازنده آن استفاده کنید. در این روش آزمون فرض بر این است که روش عملی مناسبی اجرا می‌شود. تفاوت طراحی‌های طیف‌سنج‌ها امکان پرداختن به جزئیات را غیرممکن می‌سازد.

هشدار - روش صحیح کار با دستگاه موجب ایمنی و اعتبار نتایج خواهد بود. با بستن صحیح مشعل و اجرای صحیح مراحل، می‌توان از انفجار ناشی از جریان عکس شعله جلوگیری نمود.

۵-۳-۲ برای اندازه‌گیری باریم، هالو کاتد لامپ^۱ باریم را در جای خود قرارداده و تک‌فام‌ساز^۲ را در 553.6 nm تنظیم کنید. طول موج را طوری تنظیم کنید تا بیش‌ترین خروجی را داشته باشید. از مشعل مناسب برای استیلن/نیتروز اکساید استفاده نمایید و شعله استیلن/نیتروز اکساید را تنظیم کنید. به هنگام کار با دستگاه و مکش^۳ محلول استاندارد شماره (۶) در بند ۵-۱-۶، خروجی به‌دست‌آمده را در بیش‌ترین مقیاس خود تنظیم کنید.

۵-۳-۳ مکش محلول استاندارد باریم به داخل شعله را با سرعت 2.5 ml/min تا 3 ml/min تنظیم کنید. ارتفاع و زاویه مشعل و نیز سرعت جریان استیلن را برای حصول بیش‌ترین جذب، تنظیم کنید. در صورت لزوم، با اجرای تنظیمات، از صفر بودن جذب محلول استاندارد شماره (۶) بند ۵-۱-۶ مطمئن شوید.

۵-۴ کالیبراسیون (باریم)

۵-۴-۱ عمل مکش را بر روی محلول استاندارد شماره (۱) در بند ۵-۱-۶ اعمال کنید. با کم‌ترین بسط مقیاس یا چرخش مشعل، خروجی جذب 0.1 ± 0.05 را از دستگاه بخوانید.

۵-۴-۲ محلول‌های استاندارد بند ۵-۱-۶ را به ترتیب به داخل شعله مکش نموده و خروجی را ثبت کنید. پس از هر محلول استاندارد، حلال را به تنهایی مکش کنید.

۵-۴-۳ جذب نهایی هر محلول استاندارد را اندازه‌گیری کنید. اگر جذب نشان داده شده توسط طیف‌سنج، خطی است، جذب نهایی از اختلاف بین جذب محلول استاندارد یا محلول نمونه و جذب حلال به تنهایی، به دست می‌آید. اگر جذب نشان داده شده توسط طیف‌سنج متناسب با عبور^۴ (شدت نور) است، در آن صورت جذب نهایی از رابطه $\log_{10} d_0/d_1$ به دست می‌آید که در آن انحراف‌ها عبارتند از d_0 زمانی که حلال به تنهایی مکش می‌شود و d_1 زمانی که محلول استاندارد یا محلول نمونه مکش می‌شود.

۵-۴-۴ جذب نهایی را برحسب غلظت ($\text{mg}/50 \text{ ml}$ محلول بازدارنده) باریم در محلول‌های استاندارد رسم کنید تا منحنی کالیبراسیون به دست آید.

1 - Hollow cathode lamp
2 - Monochromator
3 - Aspiration
4 - Transmission

یادآوری - منحنی کالیبراسیون ممکن است به صورت خودکار توسط نرم‌افزار دستگاه محاسبه شده و به وسیله خروجی نهایی دستگاه و رسم نمودار، نمایش داده شود.

۵-۴-۵ کالیبراسیون باید قبل از آنالیز هر گروه نمونه و پس از هر تغییر در شرایط دستگاهی، که تغییری در رفتار دستگاه ایجاد می‌شود، انجام گیرد. خروجی دستگاه ممکن است پس از زمان کوتاهی به خاطر دلایلی چون تشکیل رسوب در شیار مشعل یا در مهپاش^۱ تغییر کند. بنابر این بهتر است یک محلول استاندارد هر چند وقت یک بار در طی یک سری از نمونه‌ها مکش داده شود تا از عدم تغییر کالیبراسیون اطمینان حاصل شود (توصیه می‌شود پس از هر ۵ نمونه این کار انجام شود). ظاهر شعله نیز عامل کنترلی مناسبی در تشخیص تغییر است.

۶-۴-۵ با رسم منحنی کالیبراسیون باریم، شیب و عرض از مبدا را تعیین کنید. این مقادیر برای تعیین غلظت باریم نمونه آزمون شده به کار می‌رود. مطمئن شوید که ضریب برازش^۲ باریم حداقل ۰٫۹۹ است، در غیر این صورت، لازم است کالیبراسیون باریم مجدداً انجام گیرد تا ضریب انحراف به مقدار مورد نظر برسد.

۵-۵ روش اجرای آزمون (باریم)

۱-۵-۵ نمونه را با سه رقم معنی‌دار وزن کنید و به داخل بالن ژوژه ۶۰ ml بریزید. وزن نمونه را طوری انتخاب کنید که جذب خوانده شده بین ۰٫۲ تا ۰٫۵ باشد. روغن پایه را اضافه کنید تا وزن کل (0.25 ± 0.01) g شود. ۵۰ ml محلول بازدارنده پتاسیم (به بند ۵-۱-۵ مراجعه کنید) به آن افزوده و حل کنید. بیش‌ترین مقدار نمونه به کار رفته ۰٫۲۵ g و کم‌ترین مقدار ۰٫۰۵ g است.

۱-۱-۵-۵ به نمونه‌های کدر (0.25 ± 0.01) ml ۲-اتیل هگزانوئیک اسید افزوده و هم بزنید. اگر بدین ترتیب کدورت برطرف شود، آزمون انجام داده می‌شود و خطای رقیق‌سازی با ضرب نتایج به دست آمده در ۱٫۰۰۵ تصحیح می‌شود. اگر نمونه کدر باقی بماند نشانگر این است که برای آنالیز با این روش مناسب نمی‌باشد.

۲-۵-۵ نمونه‌هایی که حتی با کم‌ترین مقدار نمونه، جذب بزرگ‌تر از ۰٫۵ دارند را می‌توان با روغن پایه به طور صحیحی به غلظت مناسبی رقیق نمود. قبل از انجام آزمون طبق بند ۵-۱-۵ از یکنواخت بودن محلول جدید مطمئن شوید.

۳-۵-۵ مکش را بر روی محلول نمونه اعمال نموده و جذب را اندازه‌گیری کنید. قبل و بعد از هر جذب خوانده شده مکش حلال را به تنهایی اعمال نمایید.

۶-۵ محاسبه (باریم)

۱-۶-۵ غلظت C مربوط به جذب اندازه‌گیری شده را از منحنی کالیبراسیون بخوانید.
 $C =$ غلظت باریم در محلول نمونه رقیق شده، برحسب ml ۵۰ بر میلی گرم محلول بازدارنده

1 - Nebulizer
2 - Regression

۵-۶-۲ مقدار باریم روغن‌ها را برحسب درصد وزنی طبق فرمول (۱) محاسبه کنید:
فرمول (۱) $CD/10W =$ درصد وزنی باریم

که در آن:

W وزن نمونه برحسب گرم نمونه در ۵۰ ml؛

C وزن میلی‌گرم فلز در ۵۰ ml؛ و

D ضریب رقیق سازی در صورتی که رقیق سازی طبق بند ۵-۵-۲ ضروری باشد.

یادآوری- در صورتی که منحنی کالیبراسیون خطی باشد، غلظت را می‌توان به جای منحنی کالیبراسیون از معادله مربوطه محاسبه کرد.

۵-۷ اندازه‌گیری کلسیم

۵-۷-۱ با جایگزین کردن نمونه‌های تهی^۱ تهیه شده برای باریم با کلسیم، بندهای ۵-۳ تا ۵-۶ را با استفاده از شرایط زیر تکرار کنید:

۵-۷-۱-۱ شعله استیلن/نیتروز اکساید

۵-۷-۱-۲ هالوکاتد لامپ کلسیم

۵-۷-۱-۳ طول موج ۴۲۲٫۷ nm

۵-۸ اندازه‌گیری منیزیم

۵-۸-۱ با جایگزین کردن نمونه‌های تهی تهیه شده برای باریم با منیزیم، بندهای ۵-۳ تا ۵-۶ را با استفاده از شرایط زیر تکرار کنید:

۵-۸-۱-۱ شعله استیلن/نیتروز اکساید

۵-۸-۱-۲ هالوکاتد لامپ منیزیم

۵-۸-۱-۳ طول موج ۲۸۵٫۲ nm

۵-۹ اندازه‌گیری روی

۵-۹-۱ با جایگزین کردن نمونه‌های تهی تهیه شده برای باریم با روی، بندهای ۵-۳ تا ۵-۶ را با استفاده از شرایط زیر تکرار کنید:

۵-۹-۱-۱ شعله استیلن/نیتروز اکساید

۵-۹-۱-۲ هالوکاتد لامپ روی

۵-۹-۳ طول موج ۲۱۳٫۹ nm

یادآوری- اگر چه این روش برای اندازه‌گیری چهار عنصر در یک نمونه واحد تعریف شده است، مراحل اجرا در آنالیز نمونه‌های متعدد بهتر است در نظر گرفته شوند. مکیده شدن یک نمونه برای اندازه‌گیری جذب آن خیلی سریع است. تغییر دادن تنظیمات طول موج و لامپ‌ها زمان‌بر است. بنابراین اقتصادی‌تر آن است که قبل از تغییر شرایط، اندازه‌گیری‌ها در یک طول موج واحد بر روی یک سری از نمونه‌ها و استانداردها انجام گیرد.

۶ گزارش آزمون

۶-۱ غلظت‌های بیش‌تر از 0.1% را با سه رقم معنی‌دار گزارش کنید.

۶-۲ غلظت‌های بین 0.05% تا 0.1% باریم و 0.02% تا 0.1% روی، کلسیم و منیزیم، با دو رقم معنی‌دار گزارش کنید.

۶-۳ غلظت‌های کم‌تر از حدود پایین‌تر در بند ۶-۲ باید به صورت "کم‌تر از حد پایین‌تر اختصاص یافته" گزارش شود.

۷ کنترل کیفیت

۷-۱ کارایی دستگاه یا روش اجرای آزمون را با تجزیه و تحلیل نمونه کنترل کیفی تایید کنید (به بند ۵-۱-۷ مراجعه کنید).

۷-۱-۱ در صورتی که پروتکل‌های تضمین کیفیت^۱/کنترل کیفیت (QC/QA) قبلاً در مدارک آزمون ثبت شده باشند، می‌توان در تایید اعتبار نتیجه آزمون به کار برد.

۷-۱-۲ در صورتی که پروتکل QC/QA در مدارک آزمون ثبت نشده باشند، می‌توان از پیوست الف به عنوان سیستم QC/QA استفاده نمود.

۸ دقت و اریبی

۸-۱ دقت این روش آزمون، همان گونه که از نتایج آزمون‌های آماری داخل آزمایشگاهی معلوم شده، به صورت زیر است:

۸-۱-۱ تکرارپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون که توسط یک آزمایش‌گر با همان وسایل و تحت شرایط یکسان به دست آمده باشند، در آزمون‌های مکرر و کاربرد صحیح این روش، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد آزمون می‌تواند بیش‌تر از مقادیر ذکر شده در جدول ۱ باشد.

جدول ۱ - تکرارپذیری

تکرارپذیری	محدوده، درصد وزنی	عنصر
0.478×10^{-2}	۰.۰۵-۱.۰	باریم
0.227×10^{-2}	۰.۰۲-۰.۳	کلسیم
0.168×10^{-2}	۰.۰۲-۰.۳	منیزیم
0.247×10^{-2}	۰.۰۲-۰.۲	روی
۰.۳۲	۱.۷	کلسیم
۰.۲۵	۱.۰	روی

۸-۱-۲ تجدید پذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون جداگانه و مستقل که توسط دو آزمایش گر متفاوت در آزمایشگاه‌های مختلف روی نمونه‌های یکسان به دست آمده باشد. در آزمون‌های مکرر و کاربرد صحیح این روش فقط در یک مورد از ۲۰ مورد آزمون می‌تواند بیش تر از مقادیر ذکر شده در جدول ۲ باشد.

جدول ۲ - تجدیدپذیری

تجدیدپذیری	محدوده، درصد وزنی	عنصر
0.182×10^{-2}	۰.۰۵-۱.۰	باریم
0.779×10^{-2}	۰.۰۲-۰.۳	کلسیم
0.705×10^{-2}	۰.۰۲-۰.۳	منیزیم
0.537×10^{-2}	۰.۰۲-۰.۲	روی
۰.۹۰	۱.۷	کلسیم
۰.۴۸	۱.۰	روی

یادآوری ۱ - مقادیر این دقت که برای مقادیر انتخابی تخمین زده شده در جدول ۳ تنظیم شده است.

یادآوری ۲ - داده‌های مربوط به دقت در بند ۸ با استفاده از نمونه‌های دارای فلزات با غلظت‌های بیش تر به دست آمده‌اند و ممکن است نشان دهنده دقت در غلظت حدود ۱۰ قسمت در میلیون نباشند.

۸-۲ اریبی

۸-۲-۱ هیچ حالتی از اریبی را به خاطر کم بودن مواد تهی مناسب از ترکیب شناخته شده، نمی‌توان نوشت.

۸-۲-۲ حضور بهبود دهنده‌های شاخص گرانی خاص، احتمالاً باعث اریبی منفی برای یک یا چند فلز می‌شود. در مطالعات بین آزمایشگاهی برای روغن‌هایی که دارای بهبود دهنده شاخص گرانی هستند، اریبی مربوط به تجدیدپذیری این روش آزمون، نسبتاً کوچک بوده و با استفاده از نمونه‌های با اندازه کم‌تر (به عنوان مثال یک نمونه با اندازه 0.50 g از روغن مخلوط شده) این اریبی به حداقل می‌رسد.

جدول ۳ - تکرارپذیری و تجدیدپذیری

تجدیدپذیری	تکرارپذیری	درصد وزنی (x)
$0.182 \times 2/3$	$0.487 \times 2/3$	باریم
0.008	0.002	0.01
0.025	0.007	0.05
0.039	0.011	0.10
0.115	0.031	0.50
0.182	0.049	1.0
$0.779 \times 2/3$	$0.227 \times 2/3$	کلسیم
0.0012	0.0004	0.002
0.004	0.001	0.01
0.011	0.003	0.05
0.035	0.010	0.3
$0.705 \times 2/3$	$0.168 \times 2/3$	منیزیم
0.011	0.0003	0.002
0.003	0.001	0.01
0.009	0.002	0.05
0.032	0.008	0.3
$0.537 \times 2/3$	$0.247 \times 2/3$	روی
0.0009	0.0004	0.002
0.002	0.001	0.01
0.007	0.003	0.05
0.018	0.008	0.20

پیوست الف

(اطلاعاتی)

پایش کنترل کیفیت

الف-۱ کارایی دستگاه یا روش اجرای آزمون را با تجزیه و تحلیل نمونه‌های کنترل کیفی تایید کنید.

الف-۲ کاربر روش آزمون قبل از پایش فرایند اندازه‌گیری نیاز به تعیین مقدار میانگین و محدوده‌های کنترل نمونه QC دارد (به استاندارد ASTM D6299 مراجعه کنید).

الف-۳ نتایج و تجزیه و تحلیل QC را با نمودارهای کنترلی یا سایر فنون هم‌ارز آماری، برای تحقق حالت کنترل آماری فرایند کل آزمون، ثبت کنید (به استاندارد ASTM D6299 مراجعه کنید). دلیل(های) هر گونه داده خارج از کنترل را به صورت ریشه‌ای بررسی کنید. نتایج این بررسی ممکن است منجر به کالیبراسیون مجدد دستگاه شود.

یادآوری - در غیاب الزامات صریح ارائه شده در روش آزمون، این بند راهنمایی برای تناوب آزمون QC ارائه می‌کند.

الف-۴ تناوب آزمون QC وابسته به حساسیت کیفیت مورد اندازه‌گیری، پایداری نشان داده شده فرایند آزمون و الزامات مشتری است. به طور کلی، یک نمونه QC بهتر است در هر روز آزمون با نمونه‌های روزمره آنالیز شود. در صورتی که تعداد زیادی از نمونه‌ها به طور روزمره آنالیز می‌شوند، بهتر است تناوب QC افزایش یابد. در هر حال، هنگامی که ادعا می‌شود آزمون تحت کنترل آماری است، تناوب آزمون QC ممکن است کاهش یابد. دقت آزمون نمونه QC بهتر است به طور دوره‌ای کنترل شود تا از کیفیت داده‌ها اطمینان حاصل شود (به استاندارد ASTM D6299 مراجعه کنید).

الف-۵ در صورت امکان، پیشنهاد می‌شود نوع نمونه QC، که به طور منظم آزمون می‌شود، نمایش دهنده ماده‌ای باشد که به صورت روزمره آنالیز می‌شود. بهتر است مقدار زیادی از ماده نمونه QC برای دوره زمانی در نظر گرفته شده مصرف، در دسترس باشد و نیز باید تحت شرایط نگهداری پیش‌بینی شده، همگن و پایدار باشد.

پیوست ب

(اطلاعاتی)

نکات مفید برای اجرای این روش آزمون

ب-۱ اغلب روغن‌های روان‌کننده دارای بهبود دهنده‌های شاخص گرانروی^۱ هستند و ممکن است هنگام کالیبراسیون با استفاده از استانداردهای کالیبراسیون، که بهبود دهنده‌های شاخص گرانروی ندارند، نتایج ضعیفی دهند.

ب-۱-۱ می‌توان اثر بهبود دهنده شاخص گرانروی را با استفاده از رقیق سازی زیاد نمونه یا با افزودن همان بهبود دهنده شاخص گرانروی به استانداردهای کالیبراسیون، حذف کرد. رویکرد دوم، به دلیل ناشناخته بودن نمونه‌ها برای آزمایشگاه از نظر نوع یا غلظت بهبود دهنده شاخص گرانروی موجود، غیر عملی خواهد بود.

ب-۲ هر زمان که شعله روشن شد دستگاه را استاندارد کنید. قبل از آنالیز هر گروه از نمونه‌ها و بعد از هر تغییر شرایط در دستگاه، که تغییری در رفتار دستگاه ایجاد می‌شود، کالیبراسیون را انجام دهید. در هر دوره زمانی کوتاه، به دلیل تشکیل رسوب بر روی شکاف مشعل یا در مهپاش، ممکن است خوانش‌ها نیز تغییر یابد.

ب-۳ هر از گاهی بهتر است یک استاندارد منفرد^۲، در طی اندازه‌گیری یک سری از نمونه‌ها، مکش شود تا تغییر در کالیبراسیون کنترل شود. کنترل پس از هر پنج نمونه توصیه می‌شود.

ب-۴ ظاهر شعله تهی خوبی برای تشخیص تغییر شرایط است.

ب-۵ استانداردهای کالیبراسیون کاری با غلظت پایین بهتر است به طور تازه و روزانه از محلول‌های استوک با غلظت بالاتر (برای مثال ۵۰۰ mg/kg یا ۱۰۰۰ mg/kg) تهیه شوند.

ب-۶ همیشه همراه با همه حلال‌ها و سایر واکنش‌گرهای اضافه شده به استانداردها و نمونه‌ها از یک محلول تهی استفاده کنید.

ب-۷ در هر زمان ممکن، از کم کردن اثر زمینه^۳ برای حصول نتایج قابل اعتماد استفاده کنید.

ب-۸ برای جلوگیری از مشکلات مربوط به انتقال شعله، یک روغن پایه عاری از فلز با مشخصه cSt ۴ در °C ۱۰۰ به نمونه و استانداردهای کالیبراسیون بیفزایید. روغن پایه ٪ ۱۰۰ خنثی مناسب است. از روغن‌های با پارافین زیاد اجتناب کنید.

ب-۹ می‌توان از فن افزایش استاندارد برای نمونه‌های با عناصر معین یا سایر تداخل‌کننده‌ها استفاده نمود.

1 - Viscosity index (VI)

2 - Single standard

3 - Background

- ب-۱۰ برای حصول بهترین نتایج از فن براکتینگ^۱ برای کالیبراسیون استفاده کنید. این فن شامل خوانش‌های جذب برای محلول‌های کالیبراسیون قبل و بعد از هر محلول نمونه است.
- ب-۱۱ از اختلاط و روش‌های نمونه‌برداری مناسب، به ویژه برای روغن‌های سنگین استفاده کنید. روغن‌های سنگین را برای حصول سیالیت کافی حرارت دهید و سپس با دستگاه تکاننده به شدت هم بزنید.
- ب-۱۲ از طول موج‌های تجزیه‌ای تعیین شده در روش آزمون برای اندازه‌گیری‌ها استفاده کنید، زیرا طول موج‌های بهینه و عاری از تداخل‌های طیفی طی آزمایش‌هایی تثبیت شده‌اند.
- ب-۱۳ طبق برنامه‌ریزی تعمیر و نگهداری، که متناسب با تناوب و نوع استفاده است، مشعل را باز و تمیز کنید.
- ب-۱۴ لوله‌های مهپاش را از بابت پیچ‌خوردگی یا ترک، به طور روزانه، بازرسی و در صورت ضرورت تعویض کنید.
- ب-۱۵ نرخ جذب مهپاش را برای کنترل اتصالات اندازه‌گیری کنید. اگر نرخ مربوطه طبیعی نباشد آن را تمیز کنید.
- ب-۱۶ برای تغییرات ناشی از تشکیل رسوب بر روی مشعل یا مهپاش در طی دوره‌ای از اندازه‌گیری، با مهپاشی متناوب استاندارد کنترل، تنظیم کنید.
- ب-۱۷ نرخ جریان گاز را هنگام استفاده از شعله استیلن/نیتروز اکساید برای به حداقل رساندن تشکیل رسوب بر روی مشعل، تنظیم کنید. کربن را به طور منظم در طی آنالیز با استفاده از یک وسیله تیز پاک کنید. تشکیل کربن به هنگام مهپاش محلول‌های آلی، به طور خاصی مشکل‌زا است.
- ب-۱۸ با پایش فشار مخزن گاز استیلن مانع از نشت استن شوید. با رسیدن فشار مخزن به ۵۰ psi آن را تعویض کنید.
- ب-۱۹ هالو کاتد لامپ‌ها را قبل از آنالیز و طبق راهنمای سازنده تنظیم کنید.
- ب-۲۰ کلیه تجهیزات، شیشه‌آلات و ... را برای جلوگیری از آلودگی تمیز کنید. شیشه‌آلات را در نیتریک اسید رقیق (۵٪) گرم به مدت چند ساعت غوطه‌ور کنید و سپس با آب یون‌زدایی شده به طور کامل آب‌کشی کنید.
- ب-۲۱ خطی بودن پاسخ غلظت/جذب را طبق راهنمای سازنده دستگاه برای هر آنالیت تحقیق کنید. همه اندازه‌گیری‌ها را در این محدوده انجام دهید. محلول‌های استاندارد را با غلظت‌های در محدوده بالای خطی تهیه کنید.
- ب-۲۲ تا حد امکان، ماتریکس محلول‌های استاندارد را با محلول‌های نمونه مطابقت دهید.

- ب-۲۳ از حلال‌های خالص و عاری از آنالیت استفاده کنید. مطمئن شوید که حلال‌ها عاری از آنالیت هستند.
- ب-۲۴ بازدارنده یونیزاسیون را به همه محلول‌های کاربردی (استانداردها و نمونه‌ها)، با استفاده از غلظت پیشنهادی به عنوان یک راهنما، اضافه کنید. غلظت صحیح را به وسیله آزمایش، با استفاده از راهنمای موجود در این روش آزمون، اندازه‌گیری کنید. بازدارنده یونیزاسیون را با غلظت یکسان به تمامی محلول‌های استاندارد و نمونه بیفزایید و این غلظت‌ها را به هنگام رقیق سازی محلول‌ها ثابت نگهدارید.
- ب-۲۵ کلیه جذب‌ها را در محدوده‌های خطی و کالیبراسیون نگهدارید. محلول‌های نمونه را، در صورت ضرورت، به صورت وزن‌سنجی رقیق کنید.
- ب-۲۶ به شرط کالیبره بودن دستگاه، کنترل جذب یک نمونه خیلی سریع می‌باشد، ولی تغییر تنظیمات طول موج و تعویض هالو کاتد لامپ زمان طولانی‌تری می‌برد. بنابراین انجام اندازه‌گیری‌ها در یک طول موج واحد بر روی مجموعه‌ای از نمونه‌ها و استانداردها قبل از تغییر شرایط برای اندازه‌گیری آنالیت دیگر، اقتصادی‌تر است.