



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۱۱۹

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

19119

1st. Edition

2015

بنزین و فرآورده‌های مربوطه - تعیین
سیلیسیم به روش طیف‌سنجی فلورسانس
اشعه ایکس با پاشندگی طول‌موج به وسیله
تکفام‌ساز - روش آزمون

**Gasoline and related products -
Determination of silicon by monochromatic
wavelength dispersive X-ray fluorescence
spectrometry-Test method**

ICS:75. 160. 20

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

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

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال میشود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

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

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

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و 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 آنها اعطا و بر عملکرد آنها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و 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 Electro technical Commission

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

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«بنزین و فرآورده‌های مربوطه - تعیین سیلیسیم - به روش طیف سنجی فلوئورسانس اشعه ایکس با پاشندگی طول موج به وسیله تکفام‌ساز - روش آزمون»

رئیس:

هاشمی، مهدی
(دکتری شیمی تجزیه)

سمت و/یا نمایندگی

دانشگاه بوعلی سینا همدان

دبیر:

صنعتگر دلشاد، الهام
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

افتخاری دافچاهی، سمیه
(کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

بابازاده، فرشته
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

کارشناس استاندارد

بیگلری، حسن
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

پژوهشکده شیمی و پتروشیمی پژوهشگاه استاندارد

ردائی، احسان
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

اداره کل استاندارد استان همدان

شیخ علیزاده، کاملیا
(کارشناس شیمی)

پالایشگاه نفت پارس

صیافی، سید مهدی
(کارشناس شیمی)

شرکت پالایش الموت آبادان

عندلیبی، مریم
(کارشناس شیمی)

آزمایشگاه مرجع شیمی تجزیه راک

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
۵	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصول آزمون
۴	۴ تداخلات
۶	۵ وسایل
۷	۶ مواد و/یا واکنشگرها
۸	۷ خطرات
۹	۸ نمونه‌برداری و جابه‌جایی نمونه
۱۰	۹ آماده‌سازی وسایل و آزمون‌ها برای تجزیه
۱۰	۱۰ کالیبراسیون
۱۲	۱۱ روش انجام آزمون
۱۳	۱۲ محاسبات
۱۴	۱۳ گزارش آزمون
۱۴	۱۴ کنترل کیفیت
۱۵	۱۵ دقت و اریبی
۱۷	پیوست الف (اطلاعاتی) تصحیح ماتریکس
۱۹	پیوست ب (اطلاعاتی) تعیین زمان شمارش

پیش‌گفتار

استاندارد " بنزین و فرآورده‌های مربوطه - تعیین سیلیسیم - به روش طیف سنجی فلوئورسانس اشعه ایکس با پاشندگی طول‌موج به وسیله تکفام‌ساز - روش آزمون " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت رویان پژوهان سینا تهیه و تدوین شده و در چهل و پنجمین اجلاس هیئت کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۳/۱۲/۱۸ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

ASTM D 7757:2012, Standard Test Method for Silicon in Gasoline and Related Products by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

این روش آزمون، اندازه‌گیری سریع و دقیق سیلیسیم کل در نفتاها، بنزین، RFG^۱، اتانول، مخلوط اتانول سوختی و تولوئن با آماده‌سازی حداقل نمونه را فراهم می‌کند. زمان تجزیه به طور معمول ۵ دقیقه تا ۱۰ دقیقه برای هر نمونه است. برانگیختگی با تک‌فام‌ساز اشعه ایکس، زمینه را کاهش داده، تصحیح ماتریکس را ساده نموده و نسبت علامت/زمینه^۲ در مقایسه با برانگیختگی چندفام^۳ مورد استفاده در روش متداول WDXRF^۴ را افزایش می‌دهد. ضدکف سیلیسی می‌تواند به مواد اولیه کک‌ساز به منظور به حداقل رساندن کف در کک‌ساز اضافه شود. سیلیسیم باقی‌مانده در نفتای کک‌ساز بر فرایند کاتالیستی محصولات پایین‌دستی^۵ اثر معکوس می‌گذارد. این روش آزمون وسیله‌ای برای تعیین مقدار سیلیسیم نفتا را فراهم می‌کند. آلودگی بنزین، اتانول تقلیبی و مخلوط آن‌ها به سیلیسیم منجر به نقص در قطعات وسایل نقلیه (به عنوان مثال، سر شمع، سنسور اکسیژن اگزوز، مبدل‌های کاتالیزوری) می‌شود که مستلزم تعویض و تعمیر این اجزا می‌باشد. بنزین نهایی و مخلوط اتانول سوختی می‌توانند به چندین روش با سیلیسیم در تماس باشند. حلال‌های هیدروکربنی زائد از قبیل تولوئن را می‌توان به بنزین اضافه کرد. چنین حلال‌هایی می‌توانند شامل ترکیبات سیلیسیم قابل حل باشند. عوامل ضد کف بر پایه سیلیسیم می‌توانند در واحدهای تولید سوخت‌های اتانولی استفاده شوند، که در نهایت این سیلیسیم در مخلوط اتانول سوختی وارد می‌شود. چنانچه میزان سیلیسیم بنزین و مخلوط اتانول سوخت با ویژگی‌های میزان آن در سوخت مطابقت داشته باشد، این روش آزمون را می‌توان جهت تعیین مقدار سیلیسیم به کار برد و در نهایت مشکلات ناشی از آن را برای مشتریان حل کرد. برخی ترکیبات حاوی سیلیسیم که این روش آزمون برای آن‌ها کاربرد دارد، به طور قابل توجهی فرارتر از ترکیباتی هستند که جهت ساخت استانداردهای کالیبراسیون به کار می‌روند. ترکیبات فرار (به عنوان مثال، هگزامتیل دی‌سیلوکسان با نقطه جوش 101°C)، که به طور معمول دارای نقطه جوش زیر 170°C می‌باشند، می‌توانند حساسیت‌های سیلیسیم بالاتری را نسبت به استاندارد نشان دهند.

-
- 1- Reformulated gasoline
 - 2- Signal/ background
 - 3- Polychromatic
 - 4- Wavelength-dispersive X-ray fluorescence
 - 5- Down stream

بنزین و فرآورده‌های مربوطه - تعیین سیلیسیم - به روش طیف سنجی فلئورسانس اشعه ایکس با پاشندگی طول موج به وسیله تکفام‌ساز - روش آزمون

هشدار- در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی نوشته نشده است. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری اقدامات ایمنی و سلامتی مناسب و اجرای آن بر عهده کاربر این استاندارد است.

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری سیلیسیم کل با طیف‌سنجی فلئورسانس اشعه ایکس با پاشندگی طول موج به وسیله تکفام‌ساز (MWDXRF)^۱ در نفتها، بنزین، RFG، اتانول و مخلوط‌های اتانول سوختی و تولوئن در غلظت‌های ۳ mg/kg تا ۱۰۰ mg/kg می‌باشد. دقت این روش آزمون با مطالعه بین آزمایشگاهی با استفاده از نمونه نماینده مایعات شرح داده شده در بند ۱-۱ و ۲-۱ تعیین شده است. حد کمی ادغام شده (PLOQ)^۲ ۳ mg/kg برآورد می‌شود.

یادآوری ۱- نمونه‌های فرار از قبیل بنزین با فشار بخار بالا یا هیدروکربن‌های سبک به دلیل تبخیر ترکیبات سبک در طول تجزیه، ممکن است دقت بیان شده را برآورده نسازند.

یادآوری ۲- ترکیبات آروماتیک از قبیل تولوئن می‌تواند یکی از عوامل آلودگی سیلیسیم در بنزین (به مقدمه مراجعه کنید) باشد، بنابراین در این روش آزمون گنجانده شده است.

۲-۱ نمونه‌های بنزین حاوی اتانول و سایر ترکیبات حاوی اکسیژن مجاز است با این روش آزمون، تجزیه شوند، مشروط بر آنکه ماتریکس استانداردهای کالیبراسیون با ماتریکس نمونه یا تصحیح ماتریکس مذکور در پیوست الف که برای نتایج اعمال می‌شود، مطابقت داشته باشد. شرایط برای انطباق ماتریکس و تصحیح ماتریکس در بند ۴ ارائه شده است.

۳-۱ نمونه‌های با غلظت سیلیسیم بالای ۱۰۰ mg/kg را می‌توان پس از رقیق‌سازی با حلال مناسب تجزیه کرد. دقت و اریبی اندازه‌گیری‌های سیلیسیم بر روی نمونه‌های رقیق شده، تعیین نشده است و ممکن است همان مقدار نشان داده شده برای نمونه‌های خالص (بند ۱۵) نباشد.

۴-۱ فرض اساسی در این روش آزمون این است که ماتریکس‌های استاندارد و نمونه به خوبی با یکدیگر مطابق بوده یا اینکه تفاوت‌های ماتریکس برای آن در نظر گرفته شود (به بند ۱۳-۵ مراجعه کنید). عدم انطباق ماتریکس، ناشی از اختلاف نسبت C/H بین نمونه‌ها و استانداردها و/یا حضور هترواتم‌های مزاحم می‌باشد (به هشدارها و توصیه‌ها در بند ۴ مراجعه کنید).

1- Monochromatic, wavelength-dispersive X-ray fluorescence
2- Pooled limit of quantitation

۲ مراجع الزامی

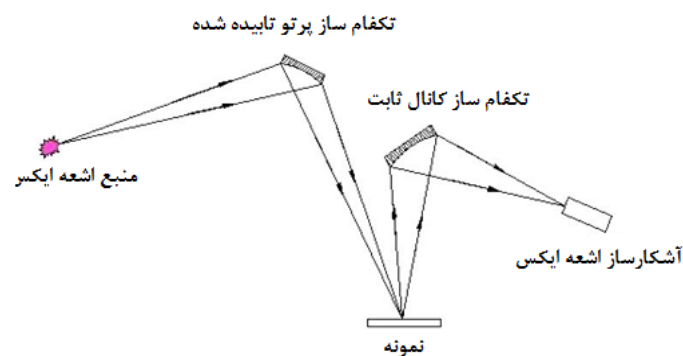
مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن موردنظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد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

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹، فرآورده‌های نفتی - روش‌های نمونه‌برداری

- 2-2 ASTM D4177, Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- 2-3 ASTM D4806, Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel
- 2-4 ASTM D5798, Specification for Ethanol Fuel Blends for Flexible-Fuel Automotive Spark-Ignition Engines
- 2-5 ASTM D6299, Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
- 2-6 ASTM D6300, Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants

۳ اصول آزمون

پرتو اشعه ایکس تکفام‌ساز با طول‌موج مناسب جهت برانگیختگی الکترون‌های لایه K سیلیسیم بر روی یک آزمون قرار گرفته در سل نمونه متمرکز می‌شود (شکل ۱ را ببینید). اشعه فلورسنت $K\alpha$ در 0.713 nm که توسط سیلیسیم منتشر می‌شود، توسط یک تکفام‌ساز ثابت (تجزیه‌گر) جمع‌آوری می‌شود. شدت (شمارش در هر ثانیه) اشعه X سیلیسیم با استفاده از آشکارساز مناسب اندازه‌گیری شده و با استفاده از معادله کالیبراسیون به غلظت سیلیسیم (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در آزمون تبدیل می‌شود.



شکل ۱- شکل شماتیک تجزیه‌گر MWDXRF

۱-۴ تفاوت بین ترکیب عنصری آزمایشها و استانداردهای کالیبراسیون می‌تواند منجر به ایجاد آریبی در تعیین‌های سیلیسیم شود. برای سوخت‌هایی در محدوده هدف و دامنه کاربرد این استاندارد، نتایج آریبی حاصل از تفاوت بین ماتریکس آزمایشها و کالیبره‌کننده‌ها، ناشی از عناصر مهم مشارکت‌کننده از قبیل هیدروژن، کربن و اکسیژن می‌باشند. استفاده از ضریب تصحیح ماتریکس (C) جهت تصحیح این آریبی مجاز است، محاسبات در پیوست الف ارائه شده است. برای مقاصد کلی تجزیه‌ای، هنگامی که ضریب تصحیح C در حدود ۰٫۹۵ تا ۱٫۰۵ محاسبه می‌شود، ماتریکس آزمایش و کالیبره‌کننده‌ها یکسان در نظر گرفته می‌شوند. تصحیح ماتریکس در این محدوده مورد نیاز نمی‌باشد. تصحیح ماتریکس هنگامی لازم است که مقدار C خارج از محدوده ۰٫۹۵ تا ۱٫۰۵ باشد. برای اغلب آزمون‌ها، با انتخاب مناسب کالیبره‌کننده‌ها می‌توان از تصحیح ماتریکس صرف‌نظر کرد. برای مثال، شکل ۲ و محاسبات در پیوست الف نشان می‌دهد که کالیبره‌کننده‌ای با ۸۷٫۵٪ جرمی کربن و ۱۲٫۵٪ جرمی هیدروژن می‌تواند نمونه‌های بدون اکسیژن را که نسبت C/H آن‌ها ۵٫۰ تا ۱۱٫۰ باشد را پوشش دهد که با ضریب تصحیح ۰٫۹۵ تا ۱٫۰۵ مطابق می‌باشد.

۲-۴ سوخت‌های حاوی مقدار زیادی از اتانول، از قبیل اتانول سوختی، اتانول سوخت تقلیبی و مخلوط بنزین- اتانول (به استانداردهای ASTM D4806 و ASTM D5798 مراجعه کنید) که مقدار اکسیژن بالایی دارند، به جذب قابل توجهی از تابش $K\alpha$ سیلیسیم منجر شده و نتایج آزمون سیلیسیم را کاهش می‌دهند. چنین سوخت‌هایی ممکن است با استفاده از این روش آزمون تجزیه شوند، مشروط بر آنکه ضرایب تصحیح (به جدول ۱ و شکل‌های ۳ و ۴ مراجعه کنید) بر روی نتایج اعمال شده یا از استانداردهای کالیبراسیونی که ماتریکس یکسانی نسبت به آزمایش دارند، استفاده شود. برای نمونه‌های بنزین حاوی اکسیژن با بیش از ۳٫۱٪ جرمی اکسیژن می‌توان از آزمایش‌هایی با نسبت C/H یکسان با کالیبره‌کننده‌ها، استفاده نمود.

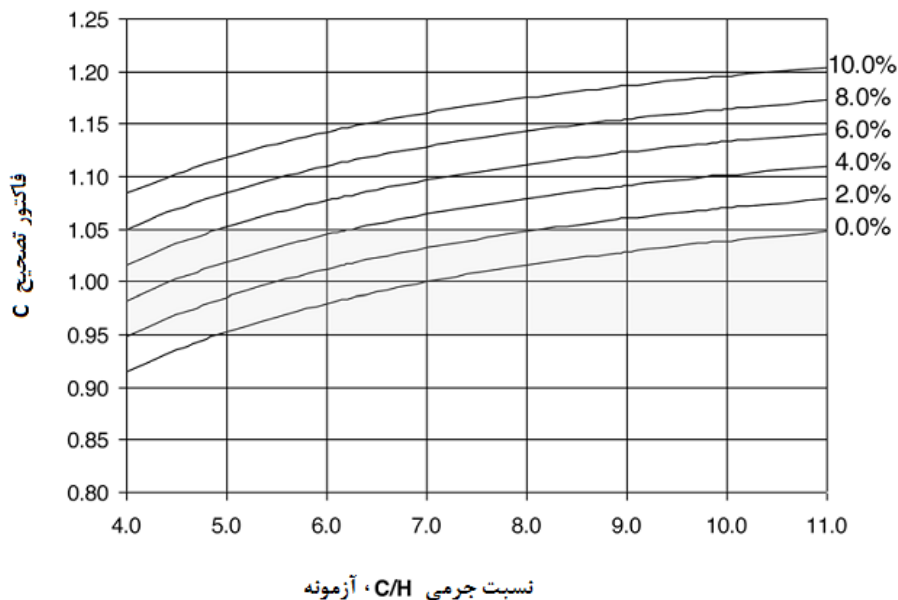
۱-۲-۴ برای آزمایش‌هایی با مقدار اکسیژن بالا، از قبیل اتانول سوختی، اتانول سوخت تقلیبی و مخلوط بنزین- اتانول (به استانداردهای ASTM D4806 و ASTM D5798 مراجعه کنید) کالیبره‌کننده‌های بر پایه اتانول مجاز است استفاده شود، مشروط بر آنکه ضرایب تصحیح مذکور در بند ۴-۱ بر روی نتایج اعمال شود. جدول ۱ و شکل‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهد که ضریب تصحیح باید بر روی نتایج اندازه‌گیری مخلوط‌های اتانول بنزین - بنزین اعمال شود، در صورتی که با استفاده از ایزواکتان یا منحنی کالیبراسیون اتانول اندازه‌گیری شوند.

یادآوری- استانداردهای کالیبراسیون بر پایه الکل برای آزمایش‌های حاوی مقدار اکسیژن بالا ترجیح داده می‌شوند.

۳-۴ برای به حداقل رساندن آریبی در نتایج، از استانداردهای کالیبراسیون آماده شده از مواد پایه عاری از سیلیسیم دارای ترکیب عنصری یکسان یا مشابه با آزمایش استفاده کنید.

۱-۳-۴ هنگام رقیق کردن نمونه‌ها، از یک رقیق‌کننده با ترکیب عنصری یکسان یا مشابه با مواد پایه مورد استفاده برای تهیه استانداردهای کالیبراسیون استفاده کنید.

۲-۳-۴ مواد پایه برای بنزین با مخلوط کردن ۲، ۲ و ۴-تری متیل پنتان (ایزواکتان) و تولوئن در یک نسبت که به مقدار آروماتیک مورد انتظار از نمونه‌های مورد تجزیه نزدیک باشند، شبیه‌سازی می‌شوند.

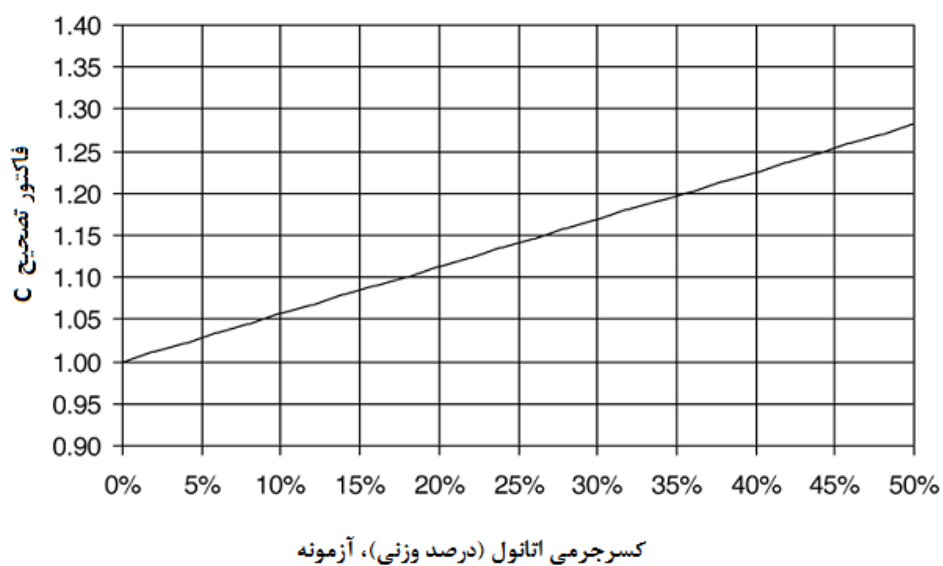


شکل ۲- تصحیح ماتریکس برای آزمون در برابر C/H و مقدار اکسیژن کل با استفاده از Cr Ka برای پرتو برانگیختگی

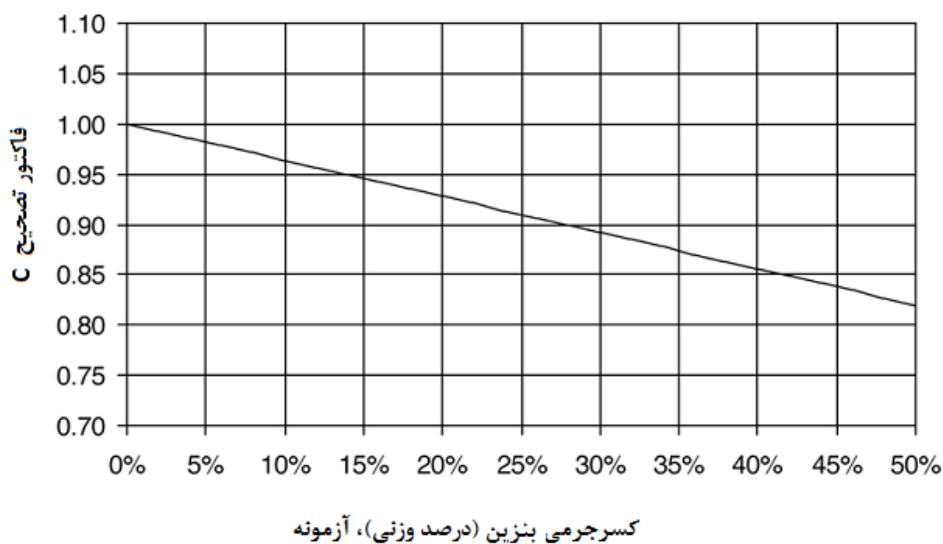
جدول ۱- فاکتورهای تصحیح مخلوط اتانول - بنزین

منحنی کالیبراسیون اتانول (E100)		منحنی کالیبراسیون ایزواکتان	
فاکتور تصحیح C ^{الف}	بنزین در آزمون، % وزنی	فاکتور تصحیح C ^{الف}	اتانول در آزمون، % وزنی
۱٫۰۰	۰٪	۱٫۰۰	۰٪
۰٫۹۹	۲٪	۱٫۰۱	۲٪
۰٫۹۹	۴٪	۱٫۰۲	۴٪
۰٫۹۸	۶٪	۱٫۰۳	۶٪
۰٫۹۷	۸٪	۱٫۰۴	۸٪
۰٫۹۶	۱۰٪	۱٫۰۶	۱۰٪
۰٫۹۳	۲۰٪	۱٫۱۱	۲۰٪
۰٫۸۹	۳۰٪	۱٫۱۷	۳۰٪
۰٫۸۶	۴۰٪	۱٫۲۲	۴۰٪
۰٫۸۲	۵۰٪	۱٫۲۸	۵۰٪

الف فاکتور تصحیح برای آزمون مخلوط بنزین - اتانول اندازه‌گیری شده بر روی منحنی کالیبراسیون ایزواکتان یا منحنی کالیبراسیون اتانول می‌باشد.



شکل ۳- تصحیح ماتریکس برای نمونه‌های مخلوط اتانول - بنزین، اندازه‌گیری شده بر روی منحنی کالیبراسیون ایزواکتان



شکل ۳- تصحیح ماتریکس برای نمونه‌های مخلوط اتانول - بنزین، اندازه‌گیری شده بر روی منحنی کالیبراسیون اتانول (E100)

۵ وسایل

۱-۵ طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس با پاشندگی طول‌موج به وسیله تکفام‌ساز (MWDXRF)، مجهز به آشکارساز اشعه ایکس در 0.713 nm . هر طیف‌سنج در صورتی که شامل ویژگی‌های زیر و دقت و اریبی نتایج آزمون مطابق با مقادیر ارائه شده در بند ۱۵ باشد، مجاز است مورد استفاده قرار گیرد.

۱-۱-۵ منبع اشعه ایکس، قادر به تولید اشعه ایکس برای برانگیختگی سیلیسیم. لوله‌های اشعه ایکس با توان بیشتر از 20 W ، با قابلیت تولید تابش $\text{Cr K}\alpha$ و $\text{SC K}\alpha$ ، $\text{Ti K}\alpha$ ، $\text{Ag L}\alpha$ ، $\text{Pd L}\alpha$ ، $\text{Rh L}\alpha$ برای این منظور توصیه می‌شود.

۲-۱-۵ تکفام‌ساز پرتو تابنده^۱، قادر به متمرکز کردن پرتوها با یک زاویه فضایی^۲ جمع‌آوری‌کننده موثر بزرگ‌تر از 0.05 sr و انتخاب یک طول‌موج از پرتوهای ایکس ساطع شده از منبع بر روی نمونه. پرتو تکفام شده زمانی تکفام در نظر گرفته می‌شود که دارای پهنای باند انرژی (پهنای کامل در نصف ارتفاع) کمتر از $\pm 1/5\%$ نسبت به انرژی انتخاب شده و نیز شامل بیش از 98% جریان طیفی پرتو برانگیخته شده که به نمونه می‌تابد، باشد.

۳-۱-۵ مسیر نوری، جهت به حداقل رساندن جذب پرتوهای برانگیخته و فلورسانس (توسط اجزای جو) در طول مسیر عبور با استفاده از هلیوم یا خلا طراحی شده است.

۴-۱-۵ تکفام‌ساز کانال ثابت، برای پراکندگی فوتون‌های اشعه ایکس $\text{K}\alpha$ سیلیسیم با زاویه فضایی جمع‌آوری‌کننده موثر بزرگ‌تر از 0.3 sr مناسب است.

۵-۱-۵ آشکارساز، برای آشکارسازی موثر فوتون‌های اشعه ایکس $\text{K}\alpha$ سیلیسیم طراحی شده است.

۶-۱-۵ تجزیه‌گر تک کانال، یک تمایزگر انرژی که فقط به منظور پایش تابش سیلیسیم می‌باشد.

۷-۱-۵ سل نمونه قابل انتقال، سازگار با نمونه و هندسه طیف‌سنج MWDXRF. استفاده از سل یک بار مصرف بهتر است.

۸-۱-۵ فیلم شفاف اشعه ایکس، حاوی و نگه‌دارنده آزمونه در سل نمونه (به بند ۷-۱-۵ مراجعه کنید) در حالی که یک پنجره با جذب پایین را برای اشعه‌های ایکس، جهت عبور از نمونه فراهم می‌کند. از فیلم شفاف اشعه ایکس مقاوم در برابر مواد شیمیایی استفاده کنید. برای انواع فیلم‌های مناسب از توصیه‌های سازنده پیروی کنید.

1- Incident-beam Monochromator

2- Solid angle

۶ مواد و/یا واکنشگرها

۱-۶ خلوص واکنشگرها، در انجام همه آزمون‌ها باید از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی استفاده شود. چنانچه از موادی با درجات خلوص پایین‌تر استفاده می‌نمائید، توجه کنید که ناخالصی‌های موجود در صحت اندازه‌گیری اثری نداشته باشند.

۲-۶ نمونه‌های کنترل کالیبراسیون، برای تصدیق صحت^۱ یک کالیبراسیون. نمونه‌های کنترل باید دارای مقدار مشخصی سیلیسیم بوده و نباید در تعیین منحنی کالیبراسیون، استفاده شده باشند. یک استاندارد از منبع قابل اعتماد و سازگار با استانداردهای کالیبراسیون جهت تعیین منحنی استاندارد و مناسب برای صحت‌گذاری^۲ کالیبراسیون استفاده می‌شود.

۳-۶ اکتامتیل سیکلو تتراسیلوکسان^۳ (D₄)، با خلوص بالا (خلوص ۹۸٪)، که برای ساخت استانداردهای کالیبراسیون سیلیسیم مناسب می‌باشند. هنگام محاسبه غلظت دقیق سیلیسیم در استانداردهای کالیبراسیون، از غلظت سیلیسیم مشخص و مواد خالص استفاده کنید.

هشدار- اکتا متیل سیکلو تتراسیلوکسان اگر بلعیده شود، یا از طریق پوست جذب شود، مضر است. همچنین این ترکیب، سبب سوزش چشم شده و ممکن است سبب حساسیت پوستی گردد.

۴-۶ پایش^۴ تصحیح رانش (اختیاری)، برای تعیین و تصحیح رانش دستگاه در طول زمان (به بندهای ۴-۱۰، ۱-۱۱ و ۱-۱۲ مراجعه کنید). اشکال مختلف پایدار (با توجه به قرار گرفتن مکرر در معرض اشعه ایکس) مواد حاوی سیلیسیم برای کنترل تصحیح رانش مناسب هستند (به عنوان مثال، نفت مایع، جامد، پودر فشرده، آلیاژهای فلزی و شیشه ذوب شده). سرعت شمارش به دست آمده با نمونه کنترل، در ترکیب با زمان شمارش مناسب (T)، باید دارای انحراف استاندارد نسبی (RSD) کمتر از ۱٪ باشد (به پیوست الف مراجعه کنید).

۱-۴-۶ استفاده از استانداردهای کالیبراسیون به عنوان کنترل‌کننده‌های تصحیح رانش مجاز است. به دلیل آن که بهتر است نمونه‌ها پس از هر اندازه‌گیری دور ریخته شوند، مواد کم هزینه برای استفاده در طول زمان پیشنهاد می‌شود. هنگامی که نمونه‌ها تجزیه می‌شوند، هرگونه ماده پایداری که پیشنهادات بندهای ۴-۷ و ۱-۴-۷ را برآورده می‌سازد، برای پایش رانش در یک روز استفاده می‌شود.

یادآوری- اثر تصحیح رانش بر روی دقت و اریبی این روش آزمون مطالعه نشده است.

۲-۴-۶ در صورتی که دستگاه دارای کنترل تصحیح رانش باشد، تصحیح رانش ممکن است به طور خودکار انجام شود، هر چند محاسبات به آسانی با روش‌های مرسوم کاهش و پردازش داده‌ها انجام می‌شود.

1- Accuracy
2- Validate
3- Octamethylcyclotetrasiloxane
4- Monitoring

۵-۶ نمونه‌های کنترل کیفیت (QC)، در ایجاد و پایش پایداری و دقت سامانه‌های اندازه‌گیری تجزیه‌ای (به بند ۱۴ مراجعه شود) استفاده می‌شوند. از مواد همگن، مشابه با نمونه‌های موردنظر و در دسترس، به میزان کافی جهت تجزیه، برای یک دوره زمانی طولانی مدت استفاده کنید.

۱-۵-۶ تایید سامانه کنترل با استفاده از نمونه‌های کنترل کیفیت و رسم نمودار کنترل اکیدا توصیه می‌شود.

یادآوری- نمونه‌های QC مناسب را می‌توان با حفظ ترکیب نمونه‌ها آماده کرد.

۶-۶ اتانول، از اتانول با درجه خلوص بالا استفاده کنید و مقدار سیلیسیم آن را هنگام محاسبه غلظت سیلیسیم از استانداردهای کالیبراسیون، محاسبه کنید.

هشدار- اتانول قابل اشتعال است و اگر بلعیده شود، مضر است. همچنین سبب سوزش چشم می‌شود و ممکن است سبب حساسیت پوستی گردد.

۷-۶ ۲،۲ و ۴-تری متیل پنتان (ایزو اکتان)، از ایزو اکتان با درجه خلوص بالا استفاده کنید و مقدار سیلیسیم آن را هنگام محاسبه غلظت سیلیسیم از استانداردهای کالیبراسیون، محاسبه کنید.

هشدار- ایزو اکتان قابل اشتعال است و اگر بلعیده شود، مضر است. همچنین سبب سوزش چشم می‌شود و ممکن است سبب حساسیت پوستی گردد.

۸-۶ تولوئن، از تولوئن با درجه خلوص بالا استفاده کنید و هنگام محاسبه غلظت سیلیسیم، مقدار سیلیسیم آن را از استانداردهای کالیبراسیون، محاسبه کنید.

هشدار- تولوئن قابل اشتعال است و اگر بلعیده شود، مضر است. همچنین سبب سوزش چشم می‌شود ممکن است سبب حساسیت پوستی گردد.

۹-۶ هلیم، با کمینه خلوص ۹۹/۹٪، که به عنوان یک مسیر عبور نوری استفاده می‌شود.

۷ خطرات

۱-۷ قرار گرفتن در معرض مقادیر بیش از حد از تابش اشعه ایکس برای سلامتی مضر است. کاربر به اقدامات مناسب برای جلوگیری از قرار دادن هر بخشی از بدن خود، نه تنها به اشعه ایکس اولیه، بلکه به تابش ثانویه یا پراکنده‌ای که ممکن است وجود داشته باشد، نیاز دارد. توصیه می‌شود طیف‌سنج اشعه ایکس را مطابق با مقررات محلی و ملی حاکم برای استفاده از پرتوهای یونیزاسیون، راه‌اندازی کنید.

۲-۷ مقررات ایمنی و بهداشتی مانند مقررات مربوط به اداره ایمنی و بهداشت شغلی OSHA^۱ تامین‌کنندگان برگه اطلاعات ایمنی مواد و مقررات محلی برای همه مواد مورد استفاده در این روش آزمون را در نظر بگیرید.

۸ نمونه برداری و جابه جایی نمونه

۱-۸ نمونه برداری را مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ و استاندارد ASTM D4177 انجام دهید.

۲-۸ نهایت دقت را در نمونه برداری و جابه جایی بنزین به منظور جلوگیری از تبخیر که می تواند غلظت سیلیسیم در نمونه را تغییر دهد، به کار برید. بنزین را در یک ظرف محکم بدون نشستی در دمای 0°C تا 4°C تا زمانی که برای تجزیه آماده شود، نگهداری کنید. در صورت امکان، در طول هر انتقال و فرآیندهای جابه جایی در این دما نگهداری کنید. اجازه دهید نمونه ها در دمای 0°C تا 4°C باقی بمانند و قبل از آزمون به دمای محیط برسند. تنها زمانی که حصول یک نمونه برای تجزیه لازم باشد، این مواد را تحت شرایط محیطی قرار دهید. آزمون ها را تا حد امکان بلافاصله پس از برداشتن نمونه (فرعی)^۱ از ظرف اصلی^۲، تجزیه کنید. اجازه ندهید ظرف اصلی به مدتی طولانی تر از آنچه برای دستیابی به نمونه مورد نظر لازم است، بدون پوشش باقی بماند.

۳-۸ برای هر نمونه، قطعه استفاده نشده از فیلم اشعه ایکس برای سل نمونه مورد نیاز است. از دست زدن به داخل سل نمونه، هر قسمتی از فیلم که در معرض مایع و/یا پرتو اشعه ایکس قرار گرفته و همچنین لمس پنجره دستگاه اجتناب کنید (به شدت توصیه می شود در هنگام آماده سازی آزمون ها، از دستکش های پلاستیکی یا لاستیکی یکبار مصرف استفاده کنید). در تجزیه سیلیسیم، اثر روغن به واسطه اثر انگشت بر روی فیلم و/یا وجود چروک در فیلم ایجاد خطا می کند. بنابراین، اطمینان حاصل کنید که در زمان آماده سازی نمونه، فیلم محکم بسته شده و جهت اطمینان از نتایج معتبر، تمیز باشد. سپس سل نمونه را پر کنید و جهت جلوگیری از خم شدگی فیلم با بخارات جمع شده، یک هواکش در بالای نمونه تعبیه کنید.

۱-۳-۸ از آنجا که ناخالصی ها و تغییرات ضخامت در فیلم های شفاف تجاری وجود دارد و از هر بهره^۳ به بهره دیگر متفاوت است، از نمونه های کنترل کالیبراسیون (به بند ۶-۲ مراجعه شود) جهت بررسی درستی کالیبراسیون، پس از شروع هر دسته^۴ جدیدی از فیلم یا در صورتی که نوع و ضخامت فیلم پنجره تغییر می کند، استفاده کنید.

۴-۸ هنگامی که سل های نمونه مجدد استفاده می شوند، قبل از هر استفاده سل ها را کاملاً تمیز کرده و خشک کنید.

۱-۴-۸ سل های نمونه یکبار مصرف نباید مجدد مورد استفاده قرار گیرند.

1- Sub-sampling
2- Bulk container
3- Lot
4- Batch

۹ آماده‌سازی وسایل و آزمون‌ها برای تجزیه

۹-۱ آماده‌سازی تجزیه‌گر، اطمینان حاصل کنید که تجزیه‌گر MWDXRF نصب شده و آن را مطابق با دستورالعمل سازنده در حالت عملکردی قرار دهید. زمان کافی را برای تثبیت وسایل الکترونیکی در نظر بگیرید. هرگونه روش‌های موردنیاز کنترل دستگاه را انجام دهید. جهت حفظ ثبات مطلوب، توصیه می‌شود در صورت امکان دستگاه به طور مداوم کار کند.

۹-۱-۱ از زمان شمارش (T) توصیه شده توسط دستورالعمل سازنده برای پایین‌ترین غلظت سیلیسیم مورد انتظار استفاده کنید. زمان نوعی برای هر اندازه‌گیری پنج تا ده دقیقه است.

۹-۱-۲ به طور جایگزین، T مورد انتظار برای دقت شمارش موردنظر را با روش ارائه شده در پیوست الف تعیین کنید.

۹-۲ آماده‌سازی آزمون، آزمون‌های از آزمایش یا یک استاندارد کالیبراسیون را به شرح زیر آماده کنید.

۹-۲-۱ به دقت مقدار مناسبی از مایع را تا بالای حداقل عمق سل نمونه که بیشتر از آن مایع اضافی اثری بر سرعت نرخ شمارش ندارد، انتقال دهید. در یک فنجان نمونه XRF، سل نمونه را تا دو سوم عمق سل (که به طور معمول کافی است) پر کنید.

۹-۲-۲ یک قطعه استفاده نشده از فیلم شفاف اشعه ایکس را بر روی دهانه سل نمونه قرار داده و محکم به آن متصل کنید. از همان دسته فیلمی که برای تجزیه نمونه‌ها استفاده کنید که برای استانداردهای کالیبراسیون که جهت رسم منحنی کالیبراسیون به کار می‌روند. از دست زدن به داخل سل نمونه، هر قسمتی از فیلم که در معرض مایع و/یا پرتو اشعه ایکس قرار گرفته و همچنین لمس پنجره دستگاه اجتناب کنید (به شدت توصیه می‌شود در هنگام آماده‌سازی آزمون‌ها، از دستکش‌های پلاستیکی یا لاستیکی یکبار مصرف استفاده کنید). اطمینان حاصل کنید که فیلم محکم بسته شده، عاری از چروک باشد و آزمون‌نشتی نداشته باشد.

۹-۲-۳ جهت جلوگیری از خم‌شدگی فیلم با بخارات جمع شده، یک هواکش تعبیه کنید. بسیاری از سل‌های نمونه تجاری، وسایلی را جهت تخلیه فضای بالای مایع فراهم می‌کنند.

۹-۲-۴ تجزیه آزمون را بلافاصله پس از آماده‌سازی آزمون انجام دهید. اجازه ندهید قبل از جمع‌آوری داده‌ها، آزمون در سل نمونه به مدت طولانی باقی بماند.

۱۰ کالیبراسیون

۱۰-۱ مجموعه‌ای از استانداردهای کالیبراسیون را به دقت با رقیق‌سازی جرمی اکتامتیل سیکلو تتراسیلوکسان (D₄) با مواد پایه مناسب (BM)^۱ تهیه و آماده کنید (به بند ۴ مراجعه کنید). غلظت نمونه‌های نامشخص باید در محدوده کالیبراسیون مورد استفاده باشد. همه استانداردهای مورد استفاده در

1- Base Material

تجزیه باید از یک منبع قابل اعتماد و سازگار باشند، که شامل استانداردهای تجاری در دسترس نیز می‌شوند. به طور تقریبی استانداردهای غلظت سیلیسیم اسمی توصیه شده برای محدوده‌های ۳ mg/kg تا ۱۰۰ mg/kg به ترتیب عبارتند از: ۰ mg/kg (مواد پایه)، ۱۰ mg/kg، ۲۵ mg/kg، ۱۰۰ mg/kg و ۲۵۰ mg/kg

۱-۱-۱۰ هنگام محاسبه مقدار سیلیسیم (mg/kg) در هر یک از استانداردهای کالیبراسیون، هر سیلیسیم موجود در مواد پایه را مطابق با معادله ۱ در نظر بگیرید.

$$Si = [(D4 \times Si_{D4}) + (BM \times Si_{BM})] / (D4 + BM) \quad (1)$$

که در آن:

Si کسر جرمی سیلیسیم در استانداردهای آماده شده، بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم؛
 $D4$ جرم حقیقی اکتامتیل سیکلو تتراسیلوکسان، بر حسب گرم؛
 Si_{D4} کسر جرمی سیلیسیم در $D4$ ، به عنوان مثال ۳۷٫۸۳۸٪، بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم.
 BM جرم حقیقی مواد پایه، بر حسب گرم؛
 Si_{BM} کسر جرمی سیلیسیم در مواد پایه، بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم.

۲-۱۰ مطابق با دستورالعمل سازنده دستگاه و دستورالعمل بند ۱۱-۲، شدت فلورسانس سیلیسیم (سرعت شمارش سیلیسیم کل) را برای هر یک از استانداردهای کالیبراسیون اندازه‌گیری کنید. با تقسیم N به زمان شمارش (T) با استفاده از واحد ثانیه، شمارش کل (N) را به سرعت شمارش (R_S) در هر ثانیه تبدیل کنید (به بندهای ۱-۱-۹ و ۲-۱-۹ و معادله ۲ مراجعه کنید).

$$R_S = N / T \quad (2)$$

که در آن:

R_S سرعت شمارش کل اندازه‌گیری شده فلورسانس سیلیسیم از بند ۱۰-۲، بر حسب شمارش در هر ثانیه؛
 N شمارش کل جمع‌آوری شده در ۰٫۷۱۳ nm؛
 T ثانیه‌های موردنیاز برای N شمارش جمع‌آوری.

۳-۱۰ یک مدل کالیبراسیون خطی را به ترتیب زیر ایجاد کنید:

۱-۳-۱۰ با استفاده از نرم افزار ارائه شده توسط سازنده دستگاه، یا؛

۲-۳-۱۰ رگرسیون خطی اندازه‌گیری‌های کالیبراسیون را انجام دهید. معادله خطی زیر (معادله ۳) رگرسیون را توصیف می‌کند:

$$R_S = Y + E \times Si \quad (3)$$

که در آن:

R_S سرعت شمارش کل اندازه‌گیری شده فلورسانس سیلیسیم از بند ۱۰-۲، بر حسب شمارش در هر ثانیه؛

Y عرض از مبدا منحنی کالیبراسیون، بر حسب شمارش در هر ثانیه؛

E شیب منحنی کالیبراسیون، بر حسب شمارش $\text{kg s}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ؛

S_i غلظت سیلیسیم، بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم؛

۱۰-۴ هنگام استفاده از تصحیح رانش^۱، شمارش کل فلورسانس سیلیسیم از نمونه کنترل رانش^۲ را در طی انجام روش کالیبراسیون اندازه‌گیری کنید. R_S را با تقسیم شمارش کل به T تعیین کنید. فاکتور R_S تعیین شده بر روی نمونه کنترل رانش در زمان کالیبراسیون، فاکتور A در معادله ۴ می‌باشد.

۱۰-۵ بلافاصله پس از تجزیه استانداردهای کالیبراسیون، غلظت سیلیسیم یک یا چند نمونه کنترل کالیبراسیون را تعیین کنید (به بند ۶-۲ مراجعه کنید). مقدار تعیین شده باید در محدوده تعریف شده در رواداری غلظت گواهی شده تکرارپذیری این روش آزمون باشد. اگر این شرط برآورده نشود، فرایند کالیبراسیون و استانداردهای کالیبراسیون را مشکوک در نظر بگیرید، اندازه‌گیری‌های تصحیح را انجام دهید و کالیبراسیون را تکرار کنید. توصیه می‌شود هنگام ارزیابی کالیبراسیون، درجه عدم تطابق ماتریکس بین نمونه‌های کنترل کالیبراسیون و استانداردها را در نظر بگیرید.

۱۱ روش انجام آزمون

۱۱-۱ هنگام استفاده از تصحیح رانش، قبل از تجزیه نمونه‌ها در یک روز معین، نمونه کنترل رانش اندازه‌گیری شده در زمان کالیبراسیون را تجزیه کنید. مجموع شمارش‌های اندازه‌گیری شده بر روی نمونه کنترل رانش را، جهت تبدیل به R_S ، به T تقسیم کنید. این R_S مطابق با فاکتور B در معادله ۴ می‌باشد.

۱۱-۲ هر نمونه موردنظر را به شرح زیر تجزیه کنید:

۱۱-۲-۱ آزمون‌های از نمونه موردنظر را مطابق با بند ۹-۲ آماده کنید.

۱۱-۲-۲ مطابق با دستورالعمل سازنده دستگاه، سل نمونه حاوی آزمون را در مسیر پرتو اشعه ایکس قرار دهید. اجازه دهید که مسیر نوری اشعه ایکس به تعادل برسد.

۱۱-۲-۳ شمارش کل فلورسانس سیلیسیم (N) را اندازه‌گیری کرده و شمارش کل را، جهت محاسبه R_S ، به T تقسیم کنید (به معادله ۲ مراجعه کنید).

۱۱-۳ در صورتی که R_S برای یک آزمون بزرگ‌تر از بالاترین سرعت شمارش در منحنی کالیبراسیون باشد، به طورکمی قسمت جدیدی از نمونه را با مواد پایه مورد استفاده جهت آماده‌سازی استانداردهای کالیبراسیون رقیق کنید. نمونه را به میزانی رقیق کنید که در نتیجه آن، سرعت شمارش در محدوده منحنی

1- Drift correction

2- Drift-monitor sample

کالیبراسیون باشد. روش شرح داده شده در بند ۱۱-۲ را بر روی آزمون حاصل از نمونه رقیق شده تکرار کنید.

۴-۱۱ غلظت سیلیسیم در آزمون را همانطور که در بند ۱۲ شرح داده شده، محاسبه کنید.

۱۲ محاسبات

۱-۱۲ هنگام استفاده از یک نمونه کنترل رانش، ضریب تصحیح رانش (F) را به صورت روزانه برای تغییرات در حساسیت دستگاه مطابق با معادله ۴ محاسبه کنید. در صورتی که کنترل رانش استفاده نمی‌شود، F را معادل با یک تنظیم کنید.

$$F = A / B \quad (۴)$$

که در آن:

A R_S برای نمونه کنترل رانش تعیین شده در زمان کالیبراسیون (بند ۱۰-۴)؛

B R_S برای نمونه کنترل رانش تعیین شده در زمان تجزیه (بند ۱۱-۱).

۲-۱۲ سرعت شمارش تصحیح شده رانش (R_{cor}) برای آزمون را با استفاده از معادله ۵ محاسبه کنید:

$$R_{cor} = F \times R_S \quad (۵)$$

که در آن:

F فاکتور تصحیح رانش، محاسبه شده با معادله ۴؛

R_S سرعت شمارش کل برای آزمون.

۳-۱۲ مقدار سیلیسیم (Si) آزمون را با جایگزینی سرعت شمارش تصحیح شده رانش (R_{cor}) به جای R_S در معادله ۳، محاسبه کنید.

۴-۱۲ در صورتی که آزمون از نمونه رقیق شده به طور کمی، آماده شده است، غلظت اندازه‌گیری شده برای نمونه رقیق‌سازی شده را تصحیح کنید. غلظت واقعی سیلیسیم (Si) در نمونه رقیق نشده‌ای با استفاده از معادله ۶ محاسبه می‌شود:

$$Si_o = [Si_d \times (M_o + M_b) / M_o] - [Si_b \times (M_b / M_o)] \quad (۶)$$

که در آن:

Si_d غلظت سیلیسیم در آزمون حاصل از نمونه رقیق شده (از بند ۱۲-۳)، بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم؛

M_o جرم نمونه اصلی، بر حسب گرم؛

M_b جرم مواد پایه مورد استفاده جهت رقیق‌سازی نمونه، بر حسب گرم؛

Si_b غلظت سیلیسیم در رقیق‌کننده (از بند ۱۲-۳)، بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم.

۱۲-۵ در صورتی که فاکتور تصحیح جهت محاسبه اختلاف ماتریکس نمونه در برابر ماتریکس‌های استاندارد کالیبراسیون استفاده می‌شود (به بند ۴ مراجعه کنید)، این فاکتور را با ضرب کردن غلظت سیلیسیم (Si_0 به دست آمده در معادله ۶) در فاکتور تصحیح اعمال کنید.

۱۳ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل حاوی اطلاعات زیر باشد:

۱۳-۱ ارجاع به این استاندارد ملی ایران؛

۱۳-۲ غلظت سیلیسیم آزمون محاسبه شده از بند ۱۲ را با استفاده از واحدهای mg/kg ، با تقریب $0.1 mg/kg$ برای غلظت‌های کمتر از $100 mg/kg$ و با تقریب $1 mg/kg$ برای غلظت‌های بزرگتر مساوی $100 mg/kg$ گرد کنید.

۱۴ کنترل کیفیت

۱۴-۱ توصیه می‌شود هر آزمایشگاه برنامه‌ای جهت اطمینان از این که سامانه اندازه‌گیری شرح داده شده در این آزمون تحت کنترل آماری قرار دارد، ایجاد کند. یک بخش از چنین برنامه‌ای، استفاده منظم و طراحی نمونه‌های کنترل کیفیت است (به بند ۶-۵ مراجعه کنید). توصیه می‌شود که حداقل یک نوع نمونه کنترل کیفیتی که نماینده نمونه‌های آزمایشگاهی مذکور در استاندارد ASTM D6299 باشد، تجزیه شود.

۱۴-۲ علاوه بر این، جهت آزمون یک نمونه کنترل کیفیت (به بند ۶-۵ مراجعه کنید)، اکیدا توصیه می‌شود، شاهد کالیبراسیون (به عنوان مثال ایزواکتان) عینا طبق برنامه روزانه‌ای که نمونه‌ها تجزیه می‌شوند، مورد تجزیه قرار گیرد.

۱۴-۲-۱ توصیه می‌شود غلظت اندازه‌گیری شده برای شاهد کمتر از $1 mg/kg$ سیلیسیم باشد. در صورتی که غلظت اندازه‌گیری شده برای شاهد بیشتر از $1 mg/kg$ است، استانداردسازی دستگاه را مجدد انجام داده و اندازه‌گیری شاهد (با استفاده از یک نمونه تازه و سل تازه) را تکرار کنید. اگر نتیجه، خارج از محدوده قابل قبول باشد، کالیبراسیون کامل را انجام دهید. در صورتی که قسمت بارگذاری نمونه آلوده شود، به ویژه هنگامی که نمونه‌هایی با مقدار سیلیسیم کمتر از $20 mg/kg$ تجزیه می‌شوند، لازم است قبل از استفاده بیشتر با توجه به توصیه‌های سازنده، قسمت بارگذاری را باز کرده و تمیز کنید.

۱۴-۳ **صحه‌گذاری نتایج**، هنگام اندازه‌گیری یک استاندارد یا نمونه، توصیه می‌شود روشی را جهت صحه‌گذاری اندازه‌گیری‌ها انجام دهید. این امر مستلزم آن است که کاربر برای علائم آشکار آسیب به نمونه مانند نشی سل‌های نمونه را کنترل کرده و هر فیلم ثانویه را بازرسی کند.

۱۴-۴ **مشاهده ناشی از تجزیه**، در صورتی که نتیجه‌ای خارج از آستانه نرمال در نظر گرفته شوند، بهتر است تجزیه را تکرار کنید تا نتایج غیرعادی به دست آمده تایید شود.

۱۴-۵ جهت اطمینان از عملکرد پاکسازی گاز مطابق با دستورالعمل سازنده، بررسی‌هایی را به صورت منظم انجام دهید.

۱۴-۶ رانش و استانداردها/کنترل‌کننده‌های کنترل کیفیت باید به صورت منظم انجام شوند. میزان رواداری بررسی‌ها با استفاده از کنترل‌کننده‌ها باید به نحوی باشد که پروتکل تصحیح رانش یا کالیبراسیون مجدد کل (در صورتی که نتایج خارج از این سطوح باشند) انجام شود. همه اندازه‌گیری‌ها را باید بین آخرین نتیجه کنترل قابل قبول و نقطه پذیرفته نشده (با یک اندازه‌گیری کنترل جریان ثابت شده که خارج از سطوح قابل قبول می‌باشد) تکرار کنید.

۱۵ دقت و اریبی^۱

۱-۱۵ دقت این روش آزمون با تحلیل آماری نتایج بین آزمایشگاهی مطابق با استاندارد ASTM D6300 تعیین شده است. دقت با استفاده از داده‌های هفت آزمایشگاه و هفت دستگاه تجزیه‌گر تولید شده مدرن، که هر یک، ۲۴ نمونه حاوی^۲ سیلیسیم در گستره ۳ mg/kg تا ۱۰۰ mg/kg را تجزیه نموده‌اند، محاسبه شده است. این نمونه‌ها شامل ۶ نمونه بنزین، ۴ نمونه بنزین همراه با اتانول ۱۰٪، ۲ نمونه نفتا، ۲ نمونه تولوئن، ۴ نمونه E85 و ۶ نمونه E100 می‌باشند. نمونه‌ها به صورت تکراری و پشت سر هم تجزیه شده‌اند. حد کمی ادغام شده (PLOQ)^۳ در حدود ۳ mg/kg برای همه انواع نمونه‌ها تعیین شده است.

۱-۱-۱۵ تکرارپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون متوالی که توسط یک آزمایشگر با وسایل یکسان تحت شرایط عملکردی ثابت بر روی مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح آزمایشی به دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد می‌تواند از مقادیر زیر بیشتر باشد.

$$(r) = 0.5582 \times X^{0.5471}$$

که در آن:

X غلظت سیلیسیم بر حسب mg/kg سیلیسیم کل (برای مقادیر محاسبه شده به جدول ۲ مراجعه کنید).

۱-۱-۱۵ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون مستقل و مجزا که توسط آزمایشگرهای مختلف در آزمایشگاه‌های متفاوت با مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح آزمایشی بدست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد می‌تواند از مقادیر زیر بیشتر باشد.

$$(R) = 1.0535 \times X^{0.5471}$$

که در آن:

X غلظت سیلیسیم بر حسب mg/kg سیلیسیم کل (برای مقادیر محاسبه شده به جدول ۲ مراجعه کنید).

1- Bias
2- Dope
3- Pooled limit of quantitation

۲-۱۵ اریبی، به دلیل نبود مواد مرجع مناسب برای تعیین اریبی، برای اندازه‌گیری غلظت سیلیسیم مطابق با روش آزمون این استاندارد، اریبی تعیین نشده است.

جدول ۲- میزان دقت، همه انواع نمونه‌ها

سیلیسیم، mg/kg	تکرارپذیری، r، مقادیر معادله ۷ mg/kg	تجدیدپذیری، R، مقادیر معادله ۸ mg/kg
۳۰	۱۰	۱٫۹
۵۰	۱٫۳	۲٫۵
۱۰۰	۲٫۰	۳٫۷
۲۵۰	۳٫۲	۶٫۱
۵۰۰	۴٫۷	۹٫۰
۱۰۰۰	۶٫۹	۱۳٫۱

پیوست الف
(اطلاعاتی)
تصحیح ماتریکس

الف-۱ فاکتور تصحیح ماتریکس (C) را برای تفاوت در کربن، هیدروژن، و ترکیب اکسیژن بین یک نمونه و استانداردهای کالیبراسیون مطابق با معادله الف-۱ محاسبه کنید. در صورتی که تصحیح جذب استفاده نمی‌شود، C را معادل با ۱ تنظیم کنید. زیرنویس "cal" به نمونه‌های کالیبراسیون، و زیرنویس "test" به نمونه اشاره می‌کند. متغیر، μ ، میانگین ضریب جذب جرمی است.

$$C = \left[\lambda^0 \mu_{test} + \lambda^{Si} \mu_{test} G \right] / \left[\lambda^0 \mu_{cal} + \lambda^{Si} \mu_{cal} G \right] \quad (\text{الف-۱})$$

$$\lambda^0 \mu = \lambda^0 \mu_C X_C + \lambda^0 \mu_O X_O + \lambda^0 \mu_H X_H \quad (\text{الف-۲})$$

$$\lambda^{Si} \mu = 454.7 X_C + 1034.0 X_O + 1.18 X_H \quad (\text{الف-۳})$$

که در آن:

G ثابت تعیین شده توسط زاویه بین سطح نمونه و پرتوهای تابیده و منتشر شده (تولیدکننده دستگاه، مقدار $G=0.87$ را برای تجزیه‌گر نشان داده شده در شکل ۱ ارائه نموده است).

$\lambda^0 \mu$ میانگین ضریب جذب جرمی برای طول موج پرتو تابنده (λ_0)، بر حسب سانتی‌متر مربع بر گرم؛

$\lambda^{Si} \mu$ میانگین ضریب جذب جرمی برای تابش سیلیسیم در طول موج 0.713 nm ، بر حسب سانتی‌متر مربع بر گرم؛

$\lambda^0 \mu_C$ ضریب جذب جرمی کربن برای λ_0 (برابر با 14.8 برای برانگیختگی $\text{Cr K}\alpha$)، بر حسب سانتی‌متر مربع بر گرم؛

$\lambda^0 \mu_O$ ضریب جذب جرمی اکسیژن برای λ_0 (برابر با 37.7 برای برانگیختگی $\text{Cr K}\alpha$)، بر حسب سانتی‌متر مربع بر گرم؛

$\lambda^0 \mu_H$ ضریب جذب جرمی هیدروژن برای λ_0 (برابر با 0.34 برای برانگیختگی $\text{Cr K}\alpha$)، بر حسب سانتی‌متر مربع بر گرم؛

X_C کسر جرمی کربن در کالیبره‌کننده یا نمونه مورد آزمون؛

X_O کسر جرمی اکسیژن در کالیبره‌کننده یا نمونه مورد آزمون؛

X_H کسر جرمی هیدروژن در کالیبره‌کننده یا نمونه مورد آزمون.

الف-۲ سرعت شمارش تصحیح شده جذب (RC) را برای آزمون با استفاده از معادله الف-۴ محاسبه کنید:

$$R_C = C \times R_S \quad (\text{الف-۴})$$

که در آن:

R_C سرعت شمارش تصحیح شده برای آزمون؛

C فاکتور تصحیح جذب، محاسبه شده در معادله الف-۱؛

R_S سرعت شمارش کل برای آزمون.

الف-۳ مقدار سیلیسیم (Si) آزمون را با اعمال سرعت شمارش تصحیح شده جذب (از معادله الف-۴) و با استفاده از معادله ۳ محاسبه کنید.

الف-۴ مثال ارائه شده در شکل ۲ برای نشان دادن تصحیح جذب ارائه شده است. در این مثال از آزمون‌های با نسبت‌های C/H، از ۵ تا ۱۱ و اکسیژن کل از ۰ درصد وزنی تا ۱۰ درصد وزنی استفاده شده است. ضریب تصحیح برای برانگیختگی $K\alpha$ کروم با استفاده از معادله الف-۱ برای این آزمون و یک نمونه کالیبراسیون با C/H برابر با ۷٫۰ و بدون اکسیژن محاسبه شده است.

پیوست ب

(اطلاعاتی)

تعیین زمان شمارش

ب-۱ کیفیت تجزیه‌های فلورسانس اشعه ایکس تابعی از دقت شمارش است که می‌تواند با افزایش زمان شمارش (T) بهبود یابد. هنگامی که حساسیت و غلظت به صورت عملی به دست می‌آید توصیه می‌شود، تعداد کافی از شمارش‌های سیلیسیم برای رسیدن به یک انحراف استاندارد نسبی (RSD) مورد انتظار ۱۰٪ از علامت خالص سیلیسیم، یا بهتر جمع‌آوری گردد (به پیوست ب-۳ مراجعه کنید).

ب-۲ جهت تعیین زمان شمارش برای رسیدن به یک RSD موردنظر برای نمونه، نمونه را با استفاده از $T=100S$ تجزیه کنید و R_S و R_B را تعیین کنید. T را برای درصد RSD موردنظر با استفاده از معادله ب-۱ محاسبه کنید.

$$\%RSD = 100T^{-0.5}(R_S + R_B)^{0.5} / (R_S - R_B) \quad (\text{ب-۱})$$

که در آن:

R_S سرعت شمارش کل اندازه‌گیری شده؛ بر حسب شمارش در ثانیه؛

R_B سرعت شمارش زمینه اندازه‌گیری شده بر روی یک نمونه شاهد (به بند ب-۲-۲ مراجعه کنید) بدون سیلیسیم.

ب-۲-۱ در صورتی که غلظت نمونه به صورت تقریبی معلوم باشد، معادله کالیبراسیون فعلی را می‌توان برای برآورد R_S استفاده کرد. سرعت شمارش زمینه را می‌توان با جایگزینی عرض از مبدا (Y) از جدیدترین رگرسیون خطی کالیبراسیون (به بند ۱۰-۳-۲ مراجعه کنید) به جای R_B در معادله ب-۱ برآورد کرد.

ب-۲-۲ T موردنیاز برای رسیدن به دقت موردنظر برای نمونه‌هایی با غلظت‌های سیلیسیم مساوی یا بزرگتر از نمونه مورد استفاده برای تعیین T، قابل اجرا می‌باشد.

ب-۲-۳ از آنجایی که تجزیه‌گر تک کانال برای اندازه‌گیری علامت سیلیسیم استفاده می‌شود، R_B به طور مستقیم بر روی نمونه‌های حاوی سیلیسیم تعیین نمی‌شود. بنابراین، R_B ممکن است با اندازه‌گیری یک نمونه شاهد بدون سیلیسیم یا با جایگزینی عرض از مبدا از جدیدترین منحنی کالیبراسیون به جای R_B در معادله ب-۱ به دست آید.

ب-۳ متناسب با کاهش غلظت سیلیسیم، زمان شمارش برای رسیدن به دقت موردنظر افزایش می‌یابد. در صورتی که تجزیه همه نمونه‌ها با استفاده از زمان شمارش یکسان عملی باشد، از زمان شمارش تعیین شده برای کمترین غلظت سیلیسیم موردانتظار استفاده کنید.