



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۸۴۰۲
تجدید نظر اول
۱۳۹۴

INSO
8402
1st. Revision
2016

فرآورده‌های نفتی - تعیین مقدار گوگرد به
روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس
با پاشندگی انرژی - روش آزمون

**Petroleum products- Determination of
sulfur content by energy dispersive X-ray
fluorescence spectrometry- Test method**

ICS: 75.080

استاندارد ملی ایران شماره ۸۴۰۲ (تجدیدنظر اول): ۱۳۹۴

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۱۲۹۴

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج - شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.org>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.1294 Valiasr Ave. South western corner of Vanak Sq. Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.org>

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 گروه‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای گروه‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین‌شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، گروه بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ گروه کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی‌شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به‌منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی نظام‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، 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 for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)
 - 4- Contact point
 - 5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فرآورده‌های نفتی - تعیین مقدار گوگرد به روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس با پاشندگی انرژی - روش آزمون»

(تجدید نظر اول)

سمت و/یا محل اشتغال:

رئیس:

رئیس اداره نظارت بر اجرای استاندارد- اداره کل استاندارد استان
مازندران

گرگانی فیروزجائی، فرج اله
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

دبیر:

کارشناس امور استاندارد- اداره کل استاندارد استان مازندران

بصری، فرشید
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس ارشد شرکت رویان پلیمر آریا

اسلامی، علیرضا
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

مدیرعامل شرکت مهر پترو کیمیا

باغ خانی، سید جعفر
(کارشناسی مهندسی شیمی)

مدیرکل استاندارد استان مازندران

جوادی، مسعود
(کارشناسی مهندسی شیمی)

مدیرعامل شرکت رویان پلیمر آریا

حقیقت‌پژوه، حمیدرضا
(دکتری مهندسی شیمی)

عضو هیئت‌علمی و مدرس دانشگاه آزاد واحد آیت اله آملی

شریف‌زاده بائی، مازیار
(دکتری مهندسی شیمی)

معاونت ارزیابی انطباق- اداره کل استاندارد استان مازندران

شهمیرزادی، خدیجه
(کارشناسی مهندسی شیمی)

مدیر بخش کنترل کیفی سازمان خطوط انتقال نفت و مخابرات
استان مازندران

صالحی، محمد
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

مدرس دانشگاه آزاد واحد جویبار

طالبی قادیکلانی، جواد
(دکتری شیمی کاربردی)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

طاهری، زهرا

(دکتری مهندسی شیمی)

قلی پور زنجانی، نوشین

(دکتری مهندسی شیمی)

متاجی نیمور، محسن

(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

نادری، میثم

(کارشناسی مهندسی شیمی)

ویراستار:

سلیم بهرامی، سیده زهرا

(کارشناسی شیمی کاربردی)

سمت و/یا محل اشتغال:

عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت

پژوهشگاه استاندارد

کارشناس اندازه گیری و توزیع گاز- شرکت ملی گاز ایران (استان
مازندران)

مدیر کنترل کیفیت و سرویس های آزمایشگاهی- شرکت ملی
پخش فرآورده های نفتی ایران (منطقه شمال- مازندران)

کارشناس مسول امور استاندارد- اداره کل استاندارد مازندران

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
و	پیش‌گفتار
ز	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصول روش آزمون
۳	۴ اهمیت و کاربرد
۳	۵ تداخلات
۴	۶ دستگاه‌ها
۵	۷ مواد و/یا واکنشگرها
۸	۸ آماده‌سازی سل نمونه
۸	۹ واسنجی
۱۲	۱۰ آماده‌سازی دستگاه
۱۲	۱۱ نمونه‌برداری
۱۲	۱۲ روش انجام آزمون
۱۳	۱۳ محاسبات
۱۳	۱۴ گزارش نتایج
۱۴	۱۵ کنترل کیفیت
۱۵	۱۶ دقت و اریبی
۱۷	پیوست الف (آگاهی دهنده) دقت برای سوخت دیزل
۱۹	پیوست ب (آگاهی دهنده) دقت برای بنزین
۲۱	پیوست پ (آگاهی دهنده) جابه‌جایی سوخت‌های حاوی ترکیبات اکسیژن‌دار

پیش‌گفتار

استاندارد «فرآورده‌های نفتی - تعیین مقدار گوگرد به روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس با پاشندگی انرژی - روش آزمون» که نخستین بار در سال ۱۳۸۳ تدوین و منتشر شد، بر اساس پیشنهادهای دریافتی و بررسی و تأیید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در هفتاد و دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۴/۱۲/۱۰ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن‌ماه ۱۳۷۱، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس 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 تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۸۴۰۲: سال ۱۳۸۴ می‌شود.

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

ASTM D4294: 2016^{e1}, Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry

مقدمه

بسیاری از مواد شیمیایی مانند فرآورده‌های نفتی، فوتولومینسانس هستند. یعنی این مواد یا عناصر موجود در آن‌ها می‌توانند بر اثر تابش الکترومغناطیسی برانگیخته شده و متعاقب آن، تابشی یا با همان طول موج یا با طول موجی دیگر را مجدداً نشر نمایند. فلورسانس نوعی از فوتولومینسانس است که در آن برانگیختگی میان دو تراز اصلی با انرژی‌های E_1, E_2 اتفاق می‌افتد که جابجایی الکترون بین آن‌ها کاملاً آزاد است. الکترون با دریافت انرژی برانگیخته شده و به تراز E_2 می‌رود و پس از ۸ تا ۱۰ ثانیه دوباره به تراز اول برمی‌گردد و فوتونی با انرژی $(E_2 - E_1)$ تابش می‌کند.

در روش فلورسانس، اتم یا مولکول‌های عناصر بلافاصله بعد از جذب تابشی که آن را برانگیخته کرده و بلافاصله بعد از این که آن تابش قطع شد، شروع به تابش می‌کند. برای اندازه‌گیری شدت تابش یک عنصر خاص می‌توان از دستگاه‌های طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس استفاده نمود.

روش اندازه‌گیری در این دستگاه بدین صورت است که تابش یک منبع مناسب از درون یک تک‌فام‌ساز یا صافی می‌گذرد که وظیفه آن عبور بخشی از پرتو ایکس است که فلورسانس را برمی‌انگیزد و طول موج‌هایی را که متعاقباً توسط نمونه نور داده شده تولید می‌شوند، حذف می‌کند. تابش فلورسان، توسط نمونه در تمام جهات نشر می‌شود، اما مناسب‌ترین زاویه مشاهده آن، زاویه قائمه نسبت به تابش تحریک است. در بقیه زوایا، افزایش پراکندگی توسط محلول و دیواره‌های سلول احتمالاً منجر به خطاهای بزرگی در اندازه‌گیری شدت فلورسانس عنصر موردنظر می‌شود.

تابش منتشره پس از عبور از درون یک پالایه یا تک‌فام‌ساز دوم که پیک فلورسان را مجزا می‌کند، به یک آشکارساز فتوالکتریک می‌رسد. خروجی آشکارساز تقویت می‌شود و سپس با استفاده از یک شمارشگر، پیک پرتوایکس عنصر موردنظر شمارش شده و مجموع این شمارش با شمارش ترکیب واسنجی شده از قبل، برای به‌دست آوردن غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی مقایسه می‌شود. دستگاه نتایج را به غلظت برحسب درصد جرمی تبدیل کرده و بر روی یک نمایشگر نشان داده می‌دهد.

دستگاه طیف‌سنج با یکی از روش‌های استفاده از پارامترهای اساسی و تجربی، رسم منحنی کلاسیک، ضرایب تأثیر تجربی یا تئوری و یا از طریق مواد مرجع اندازه‌گیری شده واسنجی می‌گردد.^۱

۱- متن بالا برگرفته شده از وبگاه اینترنتی <http://en.wikipedia.org/> می‌باشد.

فرآورده‌های نفتی - تعیین مقدار گوگرد به روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس با پاشندگی انرژی - روش آزمون

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، تعیین مقدار گوگرد در نفت، فرآورده‌های نفتی مایع یا نیمه جامد و جامدی که در حرارت ملایم به صورت مایع روان درمی‌آیند و/یا محلول در حلال‌های آلی، با استفاده از روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس با پاشندگی انرژی است.

۱-۲ این استاندارد برای فرآورده‌هایی مانند سوخت دیزل، سوخت جت، نفت سفید، فرآورده‌های تقطیری، نفتا، مواد باقی‌مانده، روان‌کننده‌ها با پایه روغنی، روغن هیدرولیک، نفت خام، بنزین بدون سرب، بنزین حاوی اتانول، بیودیزل و دیگر فرآورده‌های نفتی مشابه کاربرد دارد.

۱-۳ دقت این استاندارد برای تعیین میزان گوگرد توسط مطالعات بین‌آزمایشگاهی انجام‌شده بر روی نمونه‌های مایعات شرح داده‌شده، ۱۷ mg/kg یا ۴/۶ درصد جرمی تعیین شده است. میزان حد کمی ادغام‌شده (PLOQ)^۱ نیز برای این استاندارد با توجه به استاندارد بند ۲-۴ برابر با ۱۶/۰ mg/kg برآورد می‌شود. هم-چنین این استاندارد برای نمونه‌های فرار از قبیل بنزین با فشار بخار بالا یا هیدروکربن‌های سبک به دلیل تبخیر ترکیبات سبک در طول تجزیه، ممکن است دقت بیان‌شده را برآورده نسازد.

۱-۴ برای نمونه‌های حاوی گوگرد بیش‌تر از ۴/۶ درصد جرمی می‌توان جهت رسیدن به محدوده کاربری این استاندارد از مواد رقیق‌کننده استفاده نمود. شایان‌ذکر است نمونه‌های رقیق‌شده دارای خطاهای محاسباتی بیش‌تری نسبت به نمونه‌های عادی هستند (به بند ۱۶ مراجعه کنید).

یادآوری ۱- سوخت‌های اکسیژن‌دار حاوی مقادیر اتانول یا متانول بیش‌تر از مقادیر داده‌شده در جدول ۱ را می‌توان با این استاندارد، مورد بررسی قرار داد اما دقت و اریبی ارائه‌شده برای آن‌ها صدق نمی‌کند (به پیوست پ مراجعه نمایید).

جدول ۱- غلظت عناصر مداخله‌گر

عناصر	فسفر	روی	باریم	سرب	کلسیم	کلر	اتانول	متانول	متیل استر اسید چرب
غلظت (برحسب درصد جرمی)	۰٫۳	۰٫۶	۰٫۸	۰٫۹	۱	۳	۸٫۶	۶	۵
یادآوری - این مقادیر برای نمونه‌های رقیق‌شده حاوی حدود ۳ درصد مواد مداخله‌گر و ۵ درصد گوگرد محاسبه شده است.									

یادآوری ۲- برای نمونه‌های دارای مقدار اکسیژن بالا (بیش‌تر از ۳ درصد وزن کل)، نمونه‌ها می‌بایست رقیق‌شده (مطابق بند ۳-۱) یا عمل انطباق ماتریکس انجام شود تا از صحت نتایج اطمینان حاصل شود.

۵-۱ فرض اساسی در این روش آزمون، مطابقت مناسب ماتریکس‌های (مواد) استاندارد و نمونه با یکدیگر می‌باشد (به بند ۲-۵ مراجعه کنید). عدم انطباق ماتریکس، ناشی از اختلاف نسبت C/H بین نمونه‌ها و استانداردها و/ یا حضور هترواتم‌های^۱ مزاحم است (به بند ۵ مراجعه کنید).

۲ مراجع الزامی^۲

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به‌صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند. در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مرجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

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

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

2-3 ASTM D4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products

2-4 ASTM D6259, Practice for determination of a pooled limit of quantitation

2-5 ASTM D6299, Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance

2-6 ASTM D7343, Practice for optimization, sample handling, calibration, and validation of x-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants

2-7 ASTM E29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications

۳ اصول آزمون

آزمونه تهیه‌شده از نمونه در معرض پرتو نشر شده از منبع رادیواکتیو قرار گرفته سپس تابش منتشره آن از درون یک پالایه عبور و پیک فلورسان آن مجزا می‌شود. در ادامه با استفاده از یک شمارشگر، پیک پرتو ایکس یا شدت‌های فلورسانس عنصر موردنظر شمارش شده و مجموع این شمارش با نتایج موجود ترکیب از قبل واسنجی شده^۳، جهت به‌دست آوردن غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی مقایسه می‌گردد. برای اندازه‌گیری گوگرد دست‌کم به سه گروه از نمونه‌های واسنجی‌شده (۰٫۰ درصد جرمی تا ۰٫۱ درصد جرمی)، (۰٫۱ درصد جرمی تا ۱٫۰ درصد جرمی) و (۱٫۰ درصد جرمی تا ۵٫۰ درصد جرمی) نیاز است.

1- Heteroatoms
2- Normative references
3- Calibration

۴ اهمیت و کاربرد

۱-۴ کیفیت بسیاری از فرآورده‌های نفتی وابسته به مقدار وجود گوگرد در آنها است. آگاهی از میزان غلظت گوگرد برای اهداف تولید و فرآوری لازم است. این روش آزمون شرایط اندازه‌گیری سریع و دقیقی از میزان گوگرد کل را در نفت و فرآورده‌های نفتی، با کم‌ترین میزان آماده‌سازی نمونه، فراهم می‌آورد. زمان تجزیه و تحلیل در این روش از یک تا پنج دقیقه برای هر نمونه هست.

۵ تداخلات

۱-۵ تداخلات طیفی

تداخل طیفی در اثر هم‌پوشانی در بین خطوط پرتو ایکس حاصل از عناصر نمونه، به دلیل قدرت تفکیک محدود آشکارساز ایجاد می‌گردد. در نتیجه خطوط سازنده پیک‌ها با یکدیگر هم‌پوشانی پیدا می‌کنند. هم‌چنین ممکن است تداخلات طیفی از نمونه‌های حاوی الکیل سرب، سیلیکون، فسفر، کلسیم، پتاسیم، هالیدها و ذرات کاتالیزور در صورت وجود در غلظت‌های بیش‌تر از ۰/۱ غلظت اندازه‌گیری شده گوگرد یا بیش‌تر از چند صد میلی‌گرم/کیلوگرم به وجود آیند. از راهنمایی‌های عملیاتی سازنده دستگاه برای جبران حضور عناصر مداخله‌گر پیروی کنید.

۲-۵ تداخلات بین عنصری

اثرات ماتریکس به دلیل تغییرات غلظت عناصر در نمونه به وجود می‌آید. این تغییرات به‌طور مستقیم مقدار جذب پرتو ایکس را تحت تأثیر قرار داده و شدت اندازه‌گیری شده هر عنصر را تغییر می‌دهد. برای مثال افزایش عملکرد مواد افزودنی مانند اکسیژن حل‌شده در بنزین، ممکن است خواندن مقدار گوگرد توسط دستگاه را تحت تأثیر آشکار قرار دهد. دیگر ماتریکس‌های (مواد) مداخله‌گر مرتبط نیز ممکن است از مواد افزودنی فلزات سنگین، الکیل سرب و عناصری همچون سیلیکون، فسفر، کلسیم، پتاسیم و هالیدها، به‌خصوص اگر در غلظت‌های بیش‌تر از ۰/۱ غلظت اندازه‌گیری شده گوگرد یا بیش‌تر از چند صد میلی‌گرم/کیلوگرم حضور داشته باشند، به وجود آیند. این نوع از تداخلات همیشه در آزمون‌های فلورسانس پرتو ایکس حضور دارند و ربطی به تداخلات طیفی ندارند.

۳-۵ تداخلات بیان‌شده در بندهای بالا را ممکن است بتوان با کمک دستگاه‌های امروزی و با استفاده از نرم‌افزارهای ساخته‌شده برای اصلاح هم‌پوشانی طیفی^۱ و اصلاحات درون عنصری از طریق رگرسیون چندگانه^۲ یا دیگر روش‌های ریاضی بی‌اثر کرد.

1- Spectra deconvolution
2- Multiple regression

۴-۵ به‌طور کلی، مواد نفتی با ترکیبات مختلف از روغن‌های مشخص شده در بند ۹-۱ را ممکن است بتوان با استانداردهای ساخته شده از مواد پایه‌ای که دارای همان ترکیبات یا ترکیبات مشابه هستند، آزمون نمود. بنابراین ممکن است بتوان آزمون را برای یک نمونه بنزین شبیه‌سازی شده از طریق مخلوط نمودن ایزواکتان و تولوئن با نسبتی که مقدار آروماتیک‌های واقعی از نمونه را به‌طور تقریبی دارا باشد، انجام داد. استانداردهای ساخته شده از این نمونه بنزین شبیه‌سازی شده دارای نتایج خروجی دقیق تری نسبت به نتایج به‌دست آمده در صورت استفاده از روغن‌های سفید^۱ هستند. انواع این رقیق‌کننده‌های پیشنهادی را می‌توانید در جدول ۲ مشاهده کنید.

یادآوری- در مواردی که مواد نفتی حاوی مقادیر آب معلق هستند، بهتر است قبل از انجام آزمون، آب را از آن خارج نموده یا نمونه را به‌طور کامل همگن کرده و بلافاصله آزمون را انجام دهید. بزرگ‌ترین تداخل زمانی اتفاق می‌افتد که آب بتواند لایه‌ای را بر روی فیلم شفاف ایجاد کند که این امر باعث کاهش شدت پرتو ایکس گوگرد خواهد شد. یکی از روش‌های حذف نمودن آب، سانتریفیوژ نمونه تحت شرایط درزبندی شده با توجه به حفظ یکنواختی نمونه است.

جدول ۲- انواع رقیق‌کننده‌های مورد استفاده در فرآورده‌های نفتی

فرآورده نفتی	مواد رقیق‌کننده	مواد رقیق‌کننده جایگزین
سوخت دیزل	سوخت دیزل	نفت سفید
نفتا	نفت سفید	---
نفت سفید	نفت سفید	سوخت دیزل
مواد باقی مانده	روان کننده‌های با پایه نفتی	روغن سفید معدنی سنگین ^۱
روغن روان کننده با پایه نفتی	روان کننده‌های با پایه نفتی	روغن سفید معدنی سبک ^۲
روغن هیدرولیک	روان کننده‌های با پایه نفتی	روغن سفید معدنی سبک
نفت خام	روان کننده‌های با پایه نفتی	روغن سفید معدنی سنگین
سوخت‌های جت	نفت سفید	---
بنزین	بنزین	---
۱ mineral oil white heavy		
۲ mineral oil white light		

۶ دستگاه‌ها

۶-۱ دستگاه فلورسانس پرتو ایکس با پاشندگی انرژی، دارای اجزای طراحی شده زیر:

۶-۱-۱ منبع تهییج کننده پرتو ایکس، دارای لوله پرتو ایکس با انرژی شار بالاتر از ۲٫۵ keV.

۶-۱-۲ ظرف نمونه قابل تعویض، دارای عمق و قطر به ترتیب دست کم ۴ mm و ۱۰ mm و مجهز به فیلم شفاف پرتو ایکس قابل تعویض.

۳-۱-۶ آشکارساز پرتو ایکس، دارای حساسیت بالا و با میزان وضوح (تفکیک‌پذیری) (FWHM)^۱ بیشینه ۸۰۰ eV در ۲/۳ keV.

۴-۱-۶ پالایه‌ها^۲، یا دیگر ابزارهای متمایزکننده پرتو ایکس با مشخصه K α گوگرد از دیگر پرتوهای ایکس دارای انرژی بالاتر.

۵-۱-۶ فیلم شفاف پرتو ایکس، حاوی و نگه‌دارنده نمونه در سل نمونه است که دریچه‌ای با مقدار جذب پایین را برای عبور پرتو ایکس از نمونه فراهم می‌کند. از انواع فیلم با ویژگی‌هایی مانند مقاوم بودن در برابر نمونه، عاری بودن از گوگرد و به حد کافی شفاف بودن (جهت عبور پرتو ایکس) و ساخته شده از موادی مانند پلی‌استر، پلی‌پروپیلن، پلی‌کربنات و پلی‌آمید می‌توان استفاده نمود.

یادآوری - نمونه‌های حاوی ترکیبات با خصلت آروماتیکی زیاد می‌توانند فیلم‌های پلی‌پروپیلن، پلی‌کربنات و پلی‌استری را در خود حل کنند.

۶-۱-۶ تجهیزات الکترونیکی تصحیح‌کننده سیگنال و کنترل داده‌ها، شامل عملگرهای محاسبه‌کننده شدت (یا شمارش‌گر پیک) پرتو ایکس، دست‌کم دو منبع انرژی، تصحیح‌کننده هم‌پوشانی طیفی و تبدیل‌گر شدت پرتو ایکس گوگرد به غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی.

۷-۱-۶ تحلیل‌گر، باید حساسیتی تحت شرایط اندازه‌گیری بهینه را جهت اندازه‌گیری غلظت گوگرد در سطح ۰/۵ درصد با خطای معین ناشی از شمارش آماری با انحراف استاندارد کم‌تر مساوی ۰/۵ درصد نسبی در سطح ۵۰۰ mg/kg، داشته باشد. این الزامات برای اندازه‌گیری نمونه‌های کم‌تر از ۱۰۰۰ mg/kg نیز صادق است.

۸-۱-۶ نمایشگر یا چاپگر، با قابلیت نمایش یا چاپ میزان گوگرد برحسب درصد جرمی و یا mg/kg.

۲-۶ ترازوی الکترونیکی، دارای دقت و وضوح ۰/۱ mg و قابلیت توزین تا ۱۰۰ g.

۷ مواد و/یا واکنشگرها

۱-۷ خلوص مواد شیمیایی

در انجام همه آزمون‌ها باید از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی استفاده شود. مواد با سایر خلوص نیز قابل استفاده است به شرطی که دارای خلوص بالایی باشد و استفاده از آن در صحت اندازه‌گیری اثری منفی نداشته باشد.

1- Full width at half maximum

2- Filters

۲-۷ دی - نرمال - بوتیل سولفید (DBS)^۱، با خلوص بالا و دارای گواهی معتبر برای مقدار گوگرد.

هشدار - ماده (DBS) قابل اشتعال و سمی است.

یادآوری ۱- هنگام محاسبه دقیق غلظت در استانداردهای واسنجی، از گواهینامه‌های حاوی مقدار گوگرد و خلوص مواد استفاده نمایید.

یادآوری ۲- برای دانستن مقدار گوگرد در مورد دی - نرمال - بوتیل سولفید علاوه بر آگاهی از میزان خلوص، دانستن غلظت گوگرد موجود در ناخالصی‌های آن نیز ضروری است.

۳-۷ پایش تصحیح رانش (اختیاری)، در اثر ناپایداری دستگاه اندازه‌گیری، ممکن است حساسیت و وضوح طیف‌سنج با گذشت زمان دچار انحراف شود. برای تعیین و تصحیح این رانش می‌توان از دستگاه‌های کنترل رانش و آزمون‌های پایش تصحیح رانش استفاده نمود. این آزمون‌ها اشکال مختلفی از مواد حاوی گوگرد که با گذشت زمان و قرارگیری‌های مکرر در معرض پرتو ایکس پایدار می‌مانند را شامل می‌شود. به‌طور مثال می‌توان از مایعات پایداری مانند روغن‌های پلی‌سولفید، مواد نفتی مایع تجدید پذیر، آلیاژ فلزی و دیسک شیشه‌ای ذوب‌شده نام برد. همچنین استفاده از مایعات، پودرهای فشرده و مواد جامدی که با قرار گرفتن مکرر در معرض پرتو ایکس تحلیل پیدا می‌کنند، توصیه نمی‌گردد.

سرعت شمارش به‌دست‌آمده از آزمون‌های پایشی در ترکیب با زمان شمارش مناسب، باید دارای انحراف نسبی کمتر از یک درصد باشد. این سرعت شمارش یک‌بار در هنگام واسنجی (بند ۹-۴ را مشاهده نمایید) و بار دوم در هنگام آزمون (بند ۱۲-۲ را مشاهده نمایید) مورد محاسبه قرار می‌گیرد. از این داده‌ها در محاسبه ضریب تصحیح رانش استفاده می‌گردد (بند ۱۵-۶ را مشاهده نمایید).

۱-۳-۷ در صورتی که دستگاه دارای ابزار پایش تصحیح رانش باشد، تصحیح رانش ممکن است به‌طور خودکار انجام پذیرد، هرچند این محاسبات به‌آسانی با روش‌های مرسوم کاهش و پردازش داده‌ها نیز انجام می‌شود. ضریب تصحیح رانش در مورد دستگاه‌های طیف‌سنجی پرتو ایکس با پایداری بسیار بالا ممکن است تفاوت معنی‌داری با مقدار واحد نداشته باشد.

۴-۷ روغن پلی‌سولفید - به‌طور کلی نونیل‌های پلی‌سولفیدی شامل درصد مشخصی از گوگرد رقیق‌شده در ماتریکس هیدروکربنی است.

هشدار - این ماده سبب ایجاد حساسیت‌های پوستی می‌شود.

یادآوری - روغن‌های پلی‌سولفیدی، روغن‌هایی با وزن مولکولی بالا بوده که دارای غلظت بالای گوگرد (به‌طور مثال ۵۰ درصد وزنی) و خواص فیزیکی مناسب مانند گرانبوی و فراریت پایین و دارای عمر مفید بالا (درحالی‌که به‌طور کامل قابل اختلاط در روغن سفید) و قابلیت دسترسی آسان در حالت تجاری هستند. مقدار گوگرد موجود در آن‌ها نیز با اختلاط در یک رقیق‌کننده مناسب مانند روغن سفید (روغن پارافین مایع) و مقایسه نتایج تحلیلی آن با مواد مرجع محاسبه می‌گردد.

۷-۵ روغن رقیق کننده

می توان از روغن سفید معدنی با درجه خلوص بالا یا دیگر مواد پایه رقیق کننده حاوی مقدار گوگرد کم تر از ۲ mg/kg استفاده نمود. در مواردی که اندازه گیری در سطح پایین (کمتر از ۲۰۰ mg/kg) مورد انتظار است، برای محاسبه مقدار گوگرد در هریک از مواد پایه، از محاسبات غلظت استانداردهای واسنجی استفاده نمایید (به بند ۹-۱ مراجعه کنید). همچنین هنگامی که مقدار گوگرد در حلال یا رقیق کننده گواهی نشده است، عدم حضور گوگرد را صحت گذاری کنید. برای تهیه استانداردهای واسنجی نیز از مواد با بالاترین درجه خلوص در دسترس استفاده نمایید.

۷-۶ گاز هلیوم جهت پاکسازی دستگاه (اختیاری)، به دستورات سازنده در زمان استفاده توجه شود.

۷-۷ گاز شمارنده، در دستگاه های مجهز به شمارنده نسبت جریان کاربرد داشته و خلوص آن نیز باید متناسب با شرایط و مشخصات ارائه شده توسط سازنده دستگاه باشد.

۷-۸ سل های نمونه، متناسب با نمونه و الزامات ساختاری طیف سنج هستند. در موارد آزمون با سطوح گوگرد بسیار پایین (کمتر از ۵۰ mg/kg) استفاده از سل های یک بار مصرف نسبت به سل های قابل مصرف مجدد ترجیح دارد.

۷-۹ نمونه های کنترل واسنجی

برای تصدیق صحت یک واسنجی کاربرد دارند. نمونه های کنترل (شامل روغن های پلی سولفیدی، DBS، تیوفن ها و غیره) باید دارای مقدار مشخصی گوگرد بوده و نباید در تعیین منحنی واسنجی استفاده شده باشند (به بند ۹ مراجعه کنید).

۷-۱۰ نمونه های کنترل کیفیت (QC)

نمونه های پایدار مشابه و همگن مواد مورد آزمون هستند که مقدار گوگرد آن ها مطابق روش این استاندارد در یک دوره زمانی خاص آنالیز شده یا به صورت تجاری با مقدار گوگرد گواهی دار، خریداری شده اند و برای پایش و ایجاد دقت و پایداری در سامانه های اندازه گیری استفاده می شوند (به بند ۱۵ مراجعه کنید).

یادآوری ۱- تأیید سامانه کنترل با استفاده از نمونه های کنترل کیفیت و رسم نمودار کنترل به شدت توصیه می شود.

یادآوری ۲- نمونه های QC مناسب را می توان با حفظ ترکیب نمونه ها (در صورت پایداری آن ها) آماده کرد. این نمونه ها باید برای مدت زمان طولانی پایدار باشند. جهت پایش، نمونه های جامد توصیه می گردند.

۸ آماده‌سازی سل نمونه

۸-۱ استفاده از ظروف نمونه یک‌بار مصرف توصیه می‌شود و در غیر این صورت قبل از استفاده، ظروف نمونه را کاملاً با یک حلال مناسب، تمیز و خشک نمایید. از ظروف یک‌بار مصرف، دوباره استفاده ننمایید. ضخامت دریاچه مواد معمولاً کمتر از $10\ \mu\text{m}$ و جنس فیلم از پلی استر یا پلی کربنات است. البته استفاده از پلی کربنات با توجه به قدرت انتقال بالا پرتو ایکس گوگرد در آن، ترجیح داده می‌شود. تعویض دریاچه ظرف نمونه بعد از هر اندازه‌گیری ضروری است.

از تماس انگشتان با قسمت‌های درونی ظرف نمونه یا بخشی از فیلم درون ظرف و یا دریاچه ظرف که در معرض تابش پرتو ایکس است، اجتناب کنید. در موارد آزمون با سطوح پایین گوگرد، روغن (چربی) حاصل از لمس انگشت می‌تواند در محاسبات و خواندن نتایج تأثیرگذار باشد. اطمینان حاصل نمایید که سطح فیلم تمیز و عاری از چین‌وچروک بوده و تماسی با هیچ سطحی قبل از اندازه‌گیری نداشته باشد. تحلیل‌گر در صورت تغییر نوع یا ضخامت فیلم دریاچه نیاز به واسنجی مجدد خواهد داشت.

۸-۲ در مورد فیلم‌های پلی استری ممکن است ناخالصی‌های بسیاری (که بر نتایج آزمون در سطوح پایین گوگرد تأثیر گذارند) بعد از انجام هر آزمون بر روی سطح فیلم ایجاد گردد و از هر بهر به بهری دیگر متفاوت باشد، بنابراین بهتر است در صورت استفاده از این نوع فیلم بعد از شروع هر دسته جدید از آن، واسنجی دوباره مورد بررسی قرار گیرد.

۸-۳ نمونه‌های حاوی ترکیبات با خصلت آروماتیکی زیاد می‌توانند فیلم‌های پلی پروپیلنی، پلی کربناتی و پلی استری را در خود حل کنند، در این موارد ممکن است از مواد دیگری در کنار این نوع از فیلم‌ها برای دریاچه پرتو ایکس استفاده شود، مشروط بر این که آن‌ها حاوی هیچ عنصر ناخالصی نباشند. یکی از موارد انتخابی ممکن برای دریاچه، استفاده از ورقه نازک پلی آمیدی با ضخامت $6\ \mu\text{m}$ است. درحالی که میزان جذب پرتو ایکس گوگرد در این نوع فیلم بیش‌تر از دیگر انواع فیلم‌ها است اما با توجه به مقاومت شیمیایی زیاد آن در مقابل ترکیبات آروماتیک و هم‌چنین قدرت مکانیکی بالاتر، نسبت به دیگر فیلم‌ها ترجیح داده می‌شود.

۹ واسنجی

۹-۱ تهیه استانداردها

مجموعه‌ای از استانداردهای واسنجی را به‌دقت از رقیق‌سازی جرمی دی-نرمال بوتیل سولفید گواهی‌شده به همراه روغن سفید عاری از گوگرد یا دیگر مواد پایه مناسب تهیه و آماده کنید. غلظت نمونه‌های مجهول باید در گستره واسنجی مورد استفاده باشد. غلظت اسمی پیشنهادی برای گوگرد در استانداردهای اولیه به‌صورت تقریبی در جدول ۳ برای گستره‌های موردنظر بیان شده است.

همان‌طور که در معادله (۱) نشان داده شده، در هنگام محاسبه غلظت استانداردها برای موارد کم‌تر از ۰/۰۲ درصد جرمی (200 mg/kg) هر میزان گوگرد موجود در مواد اولیه را در نظر بگیرید. هم‌چنین تا جای ممکن مقدار وزنی DBS و رقیق‌کننده را نزدیک به مقدار توصیه شده آماده کنید. این مسئله حائز اهمیت است که مقدار دقیق جرم معلوم باشد تا در نتیجه غلظت دقیق استانداردهای اولیه محاسبه شده و مقادیر به دست آمده برای واسنجی به دستگاه داده شود. غلظت گوگرد با استفاده از معادله (۱) به دست می‌آید:

$$S = [(DBS \times S_{DBS}) + (MOW \times S_{MOW})] / (DBS + MOW) \quad (1)$$

که در آن:

S	درصد جرمی گوگرد در استانداردهای آماده شده؛
DBS	جرم واقعی DBS بر حسب گرم؛
S_{DBS}	درصد جرمی گوگرد موجود در DBS، به‌طور معمول ۲۱/۹۱ درصد؛
MOW	جرم واقعی روغن سفید بر حسب گرم؛
S_{MOW}	درصد جرمی گوگرد موجود در روغن سفید.

به‌طور کلی می‌توانید برای هر ترکیب دارای گوگرد از معادله (۲) استفاده کنید:

$$S = [(M_{SC} \times S_{SC}) + (M_D \times S_D)] / (M_{SC} + M_D) \quad (2)$$

که در آن:

S	درصد جرمی گوگرد در استاندارد؛
M_{SC}	جرم ترکیب گوگردی بر حسب گرم؛
S_{SC}	درصد جرمی گوگرد موجود در ترکیب گوگردی؛
M_D	جرم روغن رقیق‌کننده بر حسب گرم؛
S_D	درصد جرمی گوگرد در روغن رقیق‌کننده.

در روش جایگزین نیز می‌توان با استفاده از مواد مرجع گواهی شده یا روغن‌های پلی‌سولفیدی رقیق‌کننده که مقادیر گوگرد حاصل از اختلاط و عدم قطعیت آن‌ها در گواهی‌نامه‌ها مشخص باشد، استانداردها را تهیه کرد. منحنی واسنجی روغن پلی‌سولفیدی تازه تهیه شده بهتر است توسط مراجع معتبری که دارای تجربه اندازه‌گیری مقادیر گوگرد در مواد مشابه هستند، تأیید شود. پس از تهیه این منحنی استانداردهای واسنجی را در دمای اتاق، دور از نور خورشید و در بطری‌های شیشه‌ای تیره‌رنگ نگهداری کنید.

استانداردهای روغن پلی‌سولفیدی را می‌توان در طیف گسترده‌ای از غلظت، از سطح پایین گوگرد تا درصد بالای جرمی به راحتی تهیه کرد و به‌عنوان استانداردهای کنترل کیفی بسیار خوب استفاده کرد.

توصیه می‌شود قبل از استفاده از این استانداردها جهت یکنواخت شدن، به خوبی تکان داده شوند. هم‌چنین به دلیل وزن مولکولی بالای این ترکیبات گوگردار که در فشار بخار بسیار پایین مانع از نفوذ پرتو ایکس در فیلم آزمونی می‌شوند، بهتر است از یک نمونه‌بردار خودکار استفاده گردد.

جدول ۳- ترکیب استانداردهای اولیه

جرم DBS (گرم)	جرم ماتریکس رقیق کننده (گرم)	مقدار گوگرد (درصد جرمی)
۱۴/۴	۴۸/۶	۵
۰/۲	۴۳/۶	۰/۱

یادآوری ۲- از استانداردهای در دسترس تجاری نیز در صورتی که میزان غلظت آن‌ها به‌طور دقیق مشخص شده باشند و غلظت اسمی آن‌ها به‌صورت تقریبی در جدول ۳ موجود باشد، می‌توان استفاده کرد.

۲-۹ استانداردهای اولیه

برای تهیه استانداردهای اولیه مقدار مناسبی از روغن رقیق کننده را با توجه به جدول ۳ در درون یک بالن مناسب ریخته و مقدار لازم از DBS خالص به آن اضافه نموده و با دقت وزن نمایید. محتویات بالن را در دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی (دارای پوشش پلی تترا فلئور اتیلن) مخلوط کنید.

۳-۹ استانداردهای واسنجی

استانداردهای واسنجی را نیز در سه گستره پیشنهاد شده در جدول ۴ با رقیق کردن استانداردهای اولیه با روغن سفید عاری از گوگرد تهیه کنید. استانداردهای جایگزین نیز از اختلاط مواد مرجع گواهی شده یا روغن‌های پلی سولفیدی رقیق شده تهیه می‌شوند. هم‌چنین برای مواد مرجع بالا، استانداردهای جایگزین به‌صورت تجاری در دسترس قرار دارند.

یادآوری- در صورت استفاده از مواد رقیق کننده در تهیه استانداردهای حاوی گوگرد، مقدار گوگرد آن‌ها را در محاسبات مقدار گوگرد مربوط به تهیه استانداردها به معادله (۱) اضافه کنید.

جدول ۴- مقادیر پیشنهادی گوگرد برای گستره استانداردهای واسنجی

گستره	۰ - ۱۰۰۰	۰/۱۰ - ۱/۰۰	۱/۰ - ۵/۰
واحد	mg/kg	درصد جرمی	درصد جرمی
مقدار گوگرد استانداردها	۰/۰ ^{a,b}	۰/۱۰۰	۱/۰
	۵ ^b	۰/۲۵۰	۲/۰
	۱۰ ^b	۰/۵۰۰	۳/۰
	۱۰۰ ^b	۱/۰۰۰	۴/۰
	۲۵۰	---	۵/۰
	۵۰۰	---	---
	۷۵۰	---	---
	۱۰۰۰	---	---
a	در مواد پایه		
b	در واسنجی این استاندارد محاسبات دوبرابر انجام شده و از نتایج هم به صورت مستقل و هم به صورت میانگین استفاده شده.		

۴-۹ استانداردهای واسنجی گواهی شده

به استانداردهای واسنجی که از سوی مراکز استاندارد معتبر عرضه می‌شوند. از این استانداردها می‌توان به مواد مرجع استاندارد (SRM) یا نمونه‌های استاندارد گوگرد باقی‌مانده در نفت کوره که به‌وسیله مراکز معتبر تهیه و گواهی می‌شوند، اشاره کرد. استانداردهای دارای گوگرد کل 100 mg/kg یا کم‌تر می‌بایست دو بار مورد آزمون قرار بگیرند. از هر دو صورت نتایج اندازه‌گیری به‌دست‌آمده، هم به‌صورت مستقل و هم به‌صورت میانگین می‌توان در واسنجی استفاده کرد.

۵-۹ واسنجی دستگاه

دستگاه را متناسب با گستره‌های بیان‌شده در جدول ۴ با پیروی از دستورات سازنده دستگاه واسنجی کنید. به‌طور معمول، روند واسنجی شامل راه‌اندازی دستگاه جهت تنظیم ثابت شدت پرتو ایکس گوگرد خالص با استفاده از استانداردهای مشخص اندازه‌گیری شده است. با استفاده از مقادیر زمان شمارش بیان‌شده برای دستگاه در جدول شماره-۵، یک خوانش برای هر استاندارد را به‌دست آورید.

هشدار- از ریختن مایعات قابل اشتعال در درون تحلیل‌گر اجتناب کنید.

در مورد استانداردهای واسنجی کم‌تر از 100 mg/kg ، اندازه‌گیری را با استفاده از ظرف نمونه جدید و یک نمونه تازه از نمونه تکرار کنید. بلافاصله این روند آزمونی را با استفاده از سل‌های تازه آماده‌شده و آزمون‌های تازه از نمونه‌ها تکرار کنید. زمانی که تمامی استانداردها مورد بررسی قرار گرفت، با پیروی از دستورات سازنده دستگاه، منحنی واسنجی بهینه بر اساس شمارش پیک گوگرد خالص برای هر استاندارد را ترسیم کنید.

جدول ۵- زمان شمارش متداول برای تعیین مقدار گوگرد

زمان شمارش (ثانیه)	گستره مقدار گوگرد (درصد جرمی)
۲۰۰ تا ۳۰۰	۰٫۱۰۰۰ تا ۰٫۱۰۰۰
۱۰۰	۰٫۱ تا ۰٫۵
۱۰۰	۱٫۰ تا ۰٫۵

۶-۹ نمونه‌های کنترل کیفیت

استفاده از چندین استاندارد (استانداردهای کنترل کیفیت) اضافی ممکن است بسیار مفید باشد. استانداردهای کنترل کیفیتی که (مطابق بند ۹-۱) به‌صورت مستقل تهیه می‌شوند ممکن است کارکردی به‌خوبی استانداردهای واسنجی گواهی‌شده (مطابق بند ۹-۴) داشته باشند. توصیه می‌شود استانداردهای کنترل کیفیت، غلظتی نزدیک به غلظت مورد انتظار نمونه‌های آزمونی را دارا باشند.

۷-۹ نگهداری استانداردها

استانداردها را در بطری‌های شیشه‌ای دربسته تیره‌رنگ در مکان خنک و تاریک تا زمان موردنیاز نگهداری کنید. در صورت مشاهده رسوب یا تغییر غلظت استانداردها را دور بریزید.

۱۰ آماده‌سازی دستگاه

دستگاه را مطابق دستورالعمل سازنده نصب کنید. در صورت امکان، دستگاه باید به‌طور پیوسته روشن باشد تا پایداری مطلوبی به‌دست آید.

۱۱ نمونه‌برداری

نمونه‌برداری را مطابق با استاندارد بند ۲-۱ انجام دهید. نمونه‌ها بهتر است تا حد امکان بلافاصله بعد از برداشتن آزمون از نمونه اصلی و قرار دادن در درون سل نمونه و خروج حباب‌های هوا ایجادشده در اثر اختلاط، مورد آزمون قرار گیرد.

۱۲ روش انجام آزمون

۱-۱۲ اندازه‌گیری نمونه‌های کنترل کیفیت

یک نمونه کنترل کیفی را جهت مشخص نمودن وضعیت تحت کنترل بودن روش آزمون، قبل از آزمون نمونه‌های مجهول، مورد اندازه‌گیری قرار دهید. این روند را برای هر نمونه مجهول عیناً تکرار نمایید. اگر تفاوت مقدار تکرارپذیری نمونه‌های کنترل کیفیت انتخابی بیش‌تر از مقدار تجدید پذیری مورد انتظار این استاندارد برای میزان غلظت بود (که مقدار قابل قبول با توجه به جدول ۶ به‌دست می‌آید)، روند آزمون خارج از کنترل فرض شده و بهتر است دستگاه قبل از انجام هر آزمون دیگری مجدداً واسنجی شود. در این قسمت ممکن است از یک نمونه کنترل کیفی جامد مصنوعی به‌جای مایع استفاده شود (به بند ۱۵ مراجعه کنید).

۲-۱۲ اندازه‌گیری نمونه‌های مجهول

ظرف آزمون را تا ۷۵ درصد گنجایش آن از نمونه مورد آزمون، پر نمایید. ممکن است قبل از پر کردن سل لازم باشد نمونه‌های گران‌رو را حرارت داده تا به‌آسانی وارد سل شوند. هم‌چنین اطمینان حاصل نمایید که بین دريچه ظرف و نمونه مایع هیچ حباب هوایی وجود نداشته باشد. هر نمونه را یک‌بار آزمون کنید. اگر میزان غلظت، 100 mg/kg از مقدار اولین آزمون کم‌تر شد، اندازه‌گیری را با استفاده از یک ظرف تازه تهیه‌شده و آزمون تازه تهیه‌شده از نمونه دوباره تکرار کنید و میانگین نتایج خوانده‌شده برای مقدار گوگرد را در نمونه مجهول به‌دست آورید.

۳-۱۲ زمانی که بیش از یک نمونه (بیش از ۱۰ نمونه) مجهول را مورد آزمون قرار می‌دهید، نمونه‌های کنترل کیفی را در انتهای آزمون هر سری از نمونه‌های مجهول برای اطمینان از کیفیت نتایج، اندازه‌گیری نمایید.

در تمامی شرایطی که در آن نمونه‌های کنترل کیفیت دارای تفاوتی بیش‌تر از مقدار قابل‌انتظار در مقدار تکرارپذیری برای غلظت بوده‌اند (مطابق جدول ۶)، آزمون باید قطع‌شده و اقدامات اصلاحی جهت پیدا نمودن

منبع خطا صورت پذیرد. از نمونه کنترل کیفیتی دارای مقدار غلظت نزدیک به نمونه مجهول استفاده نمایید (به بند ۱۵ مراجعه کنید).

۴-۱۲ برای نمونه‌های حاوی مقدار گوگرد کل 100 mg/kg یا کمتر، انجام دوباره آزمون لازم است. هر آزمون می‌بایست بر روی یک آزمون جدید از نمونه و مطابق با بند ۱-۱۲ و ۲-۱۲ انجام پذیرد. مقدار تفاوت بین دو آزمون متوالی بهتر است با مقادیر تکرارپذیری بیان شده در جدول ۶ برابر یا کمتر از آن‌ها باشند.

در صورت وجود مقدار تفاوت بیش‌تر، مراحل آماده‌سازی نمونه را برای شناسایی هرگونه ممکن از منابع آلودگی بررسی نموده و سپس آزمون را تکرار نمایید. دلیل تکرار اندازه‌گیری، شناسایی مشکلات مرتبط با آلودگی نمونه است. این امر منجر به بهبود دقت نتایج در سطوح پایین گوگرد می‌شود.

یادآوری - وجود مقادیر اتانول یا متانول در نمونه باعث بروز خطای منفی ۵ درصد، در مقدار گوگرد اندازه‌گیری شده در محاسبات غلظت می‌شود.

جدول ۶- مقادیر دقت برای تمامی انواع نمونه

تجدید پذیری (mg/kg) (مقادیر به دست آمده از معادله ۵)	تکرارپذیری (mg/kg) (مقادیر به دست آمده از معادله ۳)	X
۱۱	۲٫۶	۱۶٫۰
۱۵	۳٫۴	۲۵٫۰
۲۴	۵٫۴	۵۰٫۰
۳۷	۸٫۵	۱۰۰٫۰
۱۰۵	۲۴	۵۰۰
۱۶۵	۳۷	۱۰۰۰
۴۶۵	۱۰۵	۵۰۰۰
۷۲۷	۱۶۵	۱۰۰۰۰
۱۹۴۳	۴۴۰	۴۶۰۰۰

۱۳ محاسبات

غلظت گوگرد موجود در نمونه با استفاده از منحنی واسنجی به صورت خودکار توسط دستگاه محاسبه می‌گردد.

۱۴ گزارش نتایج

۱-۱۴ غلظت گوگرد کل آزمون محاسبه شده از بند ۱۳ را برای غلظت‌های بیش‌تر از 0.1% درصد تا سه رقم معنی‌دار و برای غلظت‌های کمتر یا مساوی 0.1% درصد برحسب mg/kg گزارش کنید. برای گزارش نتایج بین 10 mg/kg تا دو رقم معنی‌دار و برای مقادیر زیر 10 mg/kg تا یک رقم معنی‌دار بیان شود.

۲-۱۴ برای نمونه‌های دارای مقادیر گوگرد کل کم‌تر از 100 mg/kg ، محاسبات را دو بار تکرار و میانگین آن‌ها را مطابق با بند ۱-۱۴ گزارش نمایید. هم‌چنین می‌توانید از استاندارد ملی برای گرد کردن نتایج حاصل از این روش آزمون استفاده نمایید.

۱۵ کنترل کیفیت

۱-۱۵ توصیه می‌شود هر آزمایشگاه برنامه‌ای را جهت اطمینان از تحت کنترل آماری بودن روش اندازه‌گیری شرح داده‌شده در این استاندارد ایجاد نماید. یک بخش از چنین برنامه‌ای، استفاده منظم و طراحی نمونه‌های کنترل کیفیت است (به بند ۷-۱۰ مراجعه کنید). توصیه می‌شود که دست‌کم یک نوع از نمونه‌های کنترل کیفیتی که نماینده نمونه‌های آزمایشگاهی بیان‌شده در استاندارد ASTM D6299 باشند، مورد آزمون قرار گیرند.

۲-۱۵ هم‌چنین اکیداً توصیه می‌شود در صورت آزمون این نمونه‌ها، نمونه شاهد واسنجی (روغن رقیق‌کننده) نیز مطابق برنامه روزانه مورد آزمون قرار گیرد.

۱-۲-۱۵ توصیه می‌شود مقدار غلظت نمونه شاهد کم‌تر از 2 mg/kg (یا 0.0002 درصد جرمی) گوگرد باشد. در صورتی که غلظت اندازه‌گیری شده برای شاهد بیش‌تر از این مقدار بود، استانداردسازی دستگاه را مجدداً انجام داده و اندازه‌گیری شاهد (با استفاده از یک نمونه تازه و سل تازه) را تکرار کنید. اگر نتیجه خارج از گستره قابل قبول باشد، واسنجی کامل را انجام دهید. در مواردی که قسمت بارگذاری نمونه آلوده شود، به‌ویژه در زمانی که نمونه‌هایی با مقدار گوگرد کم‌تر از 20 mg/kg مورد آزمون قرار می‌گیرند، لازم است قبل از استفاده بیش‌تر، با توجه به توصیه‌های سازنده، قسمت بارگذاری را باز و تمیز کنید.

۲-۲-۱۵ توصیه می‌شود برای رسیدن به نتایج واسنجی دقیق در غلظت‌های پایین، ضریب توزین در وایزش تغییر یابد.

۳-۱۵ صحه‌گذاری نتایج، در هنگام اندازه‌گیری نمونه توصیه می‌شود روشی را جهت صحه‌گذاری اندازه‌گیری در نظر بگیرید. این امر مستلزم آن است که کاربر برای علائم ظاهری آسیب به نمونه مانند نشتی، سل‌های نمونه را کنترل کرده و هر فیلم ثانویه را بازرسی نماید.

۴-۱۵ مشاهدات حاصل از انجام آزمون، در صورتی که نتیجه‌ای خارج از آستانه نرمال در نظر گرفته شود، بهتر است آزمون را تکرار کرده تا نتایج غیرعادی به‌دست‌آمده تأیید شود.

۵-۱۵ جهت اطمینان از عملکرد پاک‌سازی گاز مطابق با دستورالعمل سازنده، بررسی‌هایی را به‌صورت منظم انجام دهید.

۱۵-۶ رانش و پایش استانداردهای کنترل کننده کیفیت، باید به صورت منظم انجام شوند. میزان سطوح رواداری بررسی‌ها با استفاده از کنترل کننده‌ها باید به نحوی باشد که قرارداد تصحیح رانش یا واسنجی 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 است) تکرار شود.

۱۶ دقت و اریبی

۱-۱۶ دقت

دقت این روش از طریق بررسی نتایج آزمون‌های آماری یک مطالعه بین آزمایشگاهی به دست آمده که در آن ۲۷ نمونه سوخت (شامل فرآورده‌های تقطیری، بنزین حاوی اکسیژن یا فاقد آن، نفت سفید، سوخت دیزل، سوخت بیو دیزل E-85، روغن‌های باقی مانده و نفت خام) به طور هم‌زمان در چندین آزمایشگاه مورد آزمون قرار گرفتند که در بندهای زیر بیان می‌شود. شایان ذکر است بررسی دقت‌های جداگانه‌ای برای سوخت دیزل و بنزین در پیوست‌های الف و ب تشریح شده است. شایان ذکر است دقت این استاندارد برای تعیین میزان گوگرد توسط مطالعات بین آزمایشگاهی انجام شده بر روی نمونه مایعات شرح داده شده، ۱۷ mg/kg یا ۴/۶ درصد جرمی تعیین شده است. میزان حد کمی ادغام شده (PLOQ) نیز برای این استاندارد با توجه به استاندارد بند ۲-۴ برابر با ۱۶۱۰ mg/kg برآورد می‌شود.

۱-۱-۱۶ تکرارپذیری

اختلاف بین نتایج دو آزمون متوالی به دست آمده توسط یک آزمونگر با استفاده از وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی یکسان بر روی مواد آزمون یکسان، در بلندمدت با اجرای صحیح و معمول این روش آزمون، می‌تواند تنها در یک مورد از ۲۰ مورد از مقادیر مشخص شده زیر بیش تر شود.

تکرارپذیری را ممکن است با استفاده از معادله (۳) برای تمامی مواد موجود در دامنه کاربرد این استاندارد محاسبه کرد. برای دیدن مقادیر محاسبه شده به جدول ۶ مراجعه کنید.

$$r = 0.4347 * X^{0.6446} \text{ mg/kg} \quad (3)$$

$$r = (0.4347 \times ((Y \times 10000)^{0.6446})) / 10000 \text{ mass \%} \quad (4)$$

که در آن:

r تکرارپذیری؛

X غلظت گوگرد بر حسب mg/kg گوگرد کل؛

Y غلظت گوگرد بر حسب درصد جرمی گوگرد کل.

۲-۱-۱۶ تجدید پذیری

اختلاف بین دو نتیجه آزمون منفرد و مستقل به دست آمده به وسیله آزمونگرهای مختلف که در آزمایشگاه‌های متفاوت کار می‌کنند، بر روی مواد آزمونی یکسان در بلندمدت با اجرای صحیح و معمول این روش آزمون، می‌تواند تنها در یک مورد از هر ۲۰ مورد از مقادیر مشخص شده زیر بیش‌تر شود:

تجدید پذیری را ممکن است با استفاده از معادله (۵) برای تمامی مواد موجود در دامنه کاربرد این استاندارد محاسبه کرد. برای دیدن مقادیر محاسبه شده به جدول ۶ مراجعه کنید.

$$R = 1.9182 * X^{0.6446} \text{ mg/kg} \quad (5)$$

$$R = (1.9182 \times ((Y \times 10000)^{0.6446})) / 10000 \text{ mass \%} \quad (6)$$

که در آن:

R تجدید پذیری؛

X غلظت گوگرد بر حسب mg/kg گوگرد کل؛

Y غلظت گوگرد بر حسب درصد جرمی گوگرد کل.

۲-۱۶ اریبی

بر اساس تجزیه و تحلیل‌های صورت پذیرفته بر روی ۱۰ مورد از مواد مرجع استاندارد (SRM) توسط انجمن ملی استانداردها و تکنولوژی (NIST)، اریبی قابل توجهی برای این استاندارد در میان نتایج به دست آمده از تحقیقات آزمایشگاهی و مقادیر گواهی شده در هیچ نوعی از نمونه‌ها، وجود ندارد.

۱۷ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید دست کم شامل اطلاعات زیر باشد:

- ۱- روش آزمون استفاده شده با ارجاع به این استاندارد ملی؛
- ۲- همه اطلاعات ضروری برای شناسایی کامل نمونه مورد آزمون؛
- ۳- بیان نتایج بر اساس بند ۱۴؛
- ۴- هرگونه اتفاق غیرمعمول در حین اندازه‌گیری که ممکن است بر روی نتایج آزمون تأثیر بگذارد؛
- ۵- هرگونه انحراف از این استاندارد ملی یا انجام عملیاتی که به صورت اختیاری انجام شده است؛
- ۶- تاریخ انجام آزمون به روز، ماه و سال به همراه نام و امضای آزمون‌گر و تأییدکننده.

پیوست الف

(آگاهی دهنده)

بیان دقت اضافی برای سوخت دیزل

الف-۱ دقت برای سوخت دیزل

شش مورد از نمونه‌های موجود در مطالعات بین آزمایشگاهی را انواع سوخت‌های دیزل حاوی گوگرد کل با میزان تقریبی بین ۲۰ mg/kg و ۵۵۰۰ mg/kg به شرح زیر تشکیل می‌دادند:

نمونه شماره ۵	سوخت دیزل
نمونه شماره ۷	NIST SRM 2770
نمونه شماره ۸	NIST SRM 2724b
نمونه شماره ۱۵	سوخت دیزل
نمونه شماره ۱۷	سوخت دیزل
نمونه شماره ۲۲	سوخت دیزل B-5 حاوی ۵ درصد بیودیزل

الف-۱-۱ تکرارپذیری (r)

اختلاف بین نتایج دو آزمون متوالی به‌دست‌آمده توسط یک آزمونگر با استفاده از وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی یکسان بر روی مواد آزمون یکسان، در بلندمدت با اجرای صحیح و معمول این روش آزمون، می‌تواند تنها در یک مورد از ۲۰ مورد از مقادیر مشخص شده زیر بیش‌تر شود. تکرارپذیری را ممکن است با استفاده از معادله (الف-۱) یا (الف-۲) برای شش نمونه دیزل موجود محاسبه کرد. برای دیدن مقادیر محاسبه‌شده به جدول الف-۱، مراجعه نمایید.

$$r = 1.6658 * X^{0.3300} \text{ mg/kg} \quad (\text{الف-۱})$$

$$r = (1.6658 \times ((Y \times 10000)^{0.3300})) / 10000 \text{ mass \%} \quad (\text{الف-۲})$$

که در آن:

r تکرارپذیری؛

X غلظت گوگرد برحسب mg/kg گوگرد کل؛

Y غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی گوگرد کل.

الف-۱-۲ تجدیدپذیری (R)

اختلاف بین دو نتیجه آزمون منفرد و مستقل به‌دست‌آمده به‌وسیله آزمونگرهای مختلف که در آزمایشگاه‌های متفاوت کار می‌کنند، بر روی مواد آزمون یکسان در بلندمدت با اجرای صحیح و معمول این روش آزمون، می‌تواند تنها در یک مورد از هر ۲۰ مورد از مقادیر مشخص شده زیر بیش‌تر شود:

تجدیدنظیری تمام مواد تحت پوشش دامنه کاری این استاندارد ملی، با استفاده از معادله (الف-۳) یا (الف-۴) قابل محاسبه است. برای ملاحظه مقادیر محاسبه شده به جدول الف-۱ مراجعه نمایید.

$$R = 8.9798 * X^{0.3300} \text{ mg/kg} \quad (\text{الف-۳})$$

$$R = (8.9798 \times ((Y \times 10000)^{0.3300})) / 10000 \text{ mass \%} \quad (\text{الف-۴})$$

که در آن:

R تجدید پذیری؛

X غلظت گوگرد برحسب mg/kg گوگرد کل؛

Y غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی گوگرد کل.

جدول الف-۱- مقادیر دقت برای سوخت دیزل

مقدار گوگرد (mg/kg)	تکرار پذیری (mg/kg) (مقادیر به دست آمده از معادله الف-۱)	تجدید پذیری (mg/kg) (مقادیر به دست آمده از معادله الف-۳)
۲۵	۴٫۸	۲۶
۱۰۰	۷٫۶	۴۱
۵۰۰	۱۳	۷۰
۱۰۰۰	۱۶	۸۸
۵۵۰۰	۲۹	۱۵۴

پیوست ب

(آگاهی دهنده)

بیان دقت اضافی برای بنزین

ب-۱ دقت برای بنزین

پنج مورد از نمونه‌های موجود در مطالعات بین آزمایشگاهی را انواع بنزین‌های حاوی گوگرد کل با میزان تقریبی بین ۱۱ mg/kg و ۵۵۰۰ mg/kg به شرح زیر تشکیل می‌دادند:

بنزین دارای ۱۳ درصد ETBE	نمونه شماره ۲
بنزین با فرمولاسیون جدید	نمونه شماره ۳
بنزین دارای ۵ درصد اتانول	نمونه شماره ۴
بنزین معمولی	نمونه شماره ۱۵
E-85	نمونه شماره ۱۱

ب-۱-۱ تکرارپذیری (r)

اختلاف بین نتایج دو آزمون متوالی به دست آمده توسط یک آزمونگر با استفاده از وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی یکسان بر روی مواد آزمون یکسان، در بلندمدت با اجرای صحیح و معمول این روش آزمون، می‌تواند تنها در یک مورد از ۲۰ مورد از مقادیر مشخص شده زیر بیش تر شود. تکرارپذیری را ممکن است با استفاده از معادله (ب-۱) یا (ب-۲) برای پنج نمونه بنزین محاسبه کرد. برای دیدن مقادیر محاسبه شده به جدول ب ۱، مراجعه نمایید.

$$r = 1.4477 * X^{0.3661} \text{ mg/kg} \quad (\text{ب-۱})$$

$$r = (1.4477 \times ((Y \times 10000)^{0.3661})) / 10000 \text{ mass \%} \quad (\text{ب-۲})$$

که در آن:

r تکرارپذیری؛

X غلظت گوگرد برحسب mg/kg گوگرد کل؛

Y غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی گوگرد کل.

ب-۱-۲ تجدیدپذیری (R)

اختلاف بین دو نتیجه آزمون منفرد و مستقل به دست آمده به وسیله آزمونگرهای مختلف که در آزمایشگاه‌های متفاوت کار می‌کنند، بر روی مواد آزمون یکسان در بلندمدت با اجرای صحیح و معمول این روش آزمون، می‌تواند تنها در یک مورد از هر ۲۰ مورد از مقادیر مشخص شده زیر بیش تر شود:

تجدید پذیری تمام مواد تحت پوشش دامنه کاری این استاندارد ملی، با استفاده از معادله (ب-۳) یا (ب-۴) قابل محاسبه است. برای دیدن مقادیر محاسبه شده به جدول ب-۱ مراجعه نمایید.

$$R = 7.1295 * X^{0.3661} \text{ mg/kg} \quad (\text{ب-۳})$$

$$R = (7.1295 \times ((Y \times 10000)^{0.3661})) / 10000 \text{ mass \%} \quad (\text{ب-۴})$$

که در آن:

R تجدید پذیری؛

X غلظت گوگرد برحسب mg/kg گوگرد کل؛

Y غلظت گوگرد برحسب درصد جرمی گوگرد کل.

جدول ب-۱- مقادیر دقت برای بنزین

مقدار گوگرد (mg/kg)	تکرار پذیری (mg/kg) (مقادیر به دست آمده از معادله ب-۱)	تجدید پذیری (mg/kg) (مقادیر به دست آمده از معادله ب-۳)
۵۰	۶۰	۳۰
۱۰۰	۷٫۸	۳۸
۵۰۰	۱۴	۶۹
۱۰۰۰	۱۸	۸۹
۵۵۰۰	۳۴	۱۶۷

پیوست پ

(آگاهی دهنده)

جابجایی سوخت‌های حاوی ترکیبات اکسیژن دار

پ-۱ سوخت‌های M-85 و M-100 و E-85 به ترتیب حاوی ۸۵٪ و ۱۰۰٪ متانول و ۸۵٪ اتانول می‌باشند، این سوخت‌ها از گروه سوخت‌های حاوی مقدار اکسیژن بالا به‌شمار می‌آیند. از این رو، جاذب تابش مشخصه $K\alpha$ گوگرد می‌باشند. با این حال چنین سوخت‌هایی را می‌توان در صورت وجود استانداردهای واسنجی آماده (برای تطابق با ماتریکس نمونه) توسط این استاندارد مورد آزمون قرار داد. البته امکان کاهش میزان دقت و حساسیت در نتیجه آزمون وجود دارد.

یادآوری - تکرار پذیری، تجدید پذیری و اریبی به‌دست آمده از این استاندارد شامل سوخت‌های M-85 و M-100 نمی‌باشد.

پ-۲ در هنگام انجام آزمون سوخت‌های M-85 یا M-100 توسط استاندارد واسنجی به‌دست آمده بر پایه روغن سفید، نتایج به‌دست آمده از بند ۱۲-۳ را مطابق با معادلات زیر تقسیم نمایید. این تصحیح در صورت استفاده از استانداردهای آماده شده از ماتریکس مشابه نمونه‌ها، ضرورت ندارد (به شرح بند ۵-۲ توجه نمایید).

$$S (in M - 85), mass \% = S, mass \% / 0.59 \quad (پ-۱)$$

$$S (in M - 100), mass \% = S, mass \% / 0.55 \quad (پ-۲)$$