



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران  
۹۳۷۹  
تجدید نظر دوم  
۱۴۰۰

INSO  
9379  
2nd Revision  
2022  
  
Identical with  
ASTM D3227:  
2016

فراورده‌های نفتی – تعیین گوگرد (تیول  
مرکاپتان) در بنزین، نفت سفید، سوخت  
حاصل از تقطیر و موتورهای توربین هوایی –  
روش پتانسیومتری

Petroleum products – Determination of  
sulfur (Thiol mercaptan) in gasoline,  
kerosine, aviation turbine, and distillate  
fuels – potentiometric method

ICS: 75.160.20

استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۷۹ (تجدیدنظر دوم): سال ۱۴۰۰

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج - شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: [standard@isiri.gov.ir](mailto:standard@isiri.gov.ir)

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

### **Iranian National Standardization Organization (INSO)**

No.2592 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.gov.ir](mailto:standard@isiri.gov.ir)

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶ وظیفه تعیین تدوین، به روز رسانی و نشر استانداردهای ملی ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های 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 کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان 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)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده 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 به منظور 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 سیستم‌های 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 of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فرآورده‌های نفتی - تعیین گوگرد (تیول مرکاپتان) در بنزین، نفت سفید، سوخت حاصل از تقطیر و موتورهای توربین هوایی - روش پتانسیومتری»

### رئیس:

بیگلری، حسن

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

### سمت و/یا محل اشتغال:

کارشناس مسئول آزمایشگاه مرجع فراورده‌های نفتی، روانکارها-

پژوهشگاه استاندارد

### دبیر:

اسمعیلی طارم‌سری، معصومه

(دکتری شیمی فیزیک)

کارشناس - شرکت رویان پژوهان سینا

### اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

ابراهیمی، مهرداد

(کارشناسی HSE)

رئیس هیئت مدیره - آزمایشگاه کاوش اکسیر آزما

افتخاری دافچاهی، سمیه

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

کارشناس استاندارد - شرکت رویان پژوهان سینا

حاج ابراهیمی، مجید

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

مسئول فنی آزمایشگاه - شرکت نفت سپاهان

حسینی، مجتبی

(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

مدیر کنترل کیفیت - شرکت بندر آبادان ده هزار

ردائی، احسان

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

رئیس اداره امور آزمایشگاه‌ها - اداره کل استاندارد همدان

رضایی‌راد، مهدی

(کارشناسی مهندس معدن - استخراج)

کارشناس - سازمان صنعت، معدن و تجارت همدان

رضوی، سید محمد رامین

(مهندسی شیمی - صنایع پالایش نفت)

رئیس مهندسی فرآورده‌ها - شرکت پخش فرآورده‌های نفتی

منطقه همدان

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

سمت و/یا محل اشتغال:

|                                                       |                                                        |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| کارشناس - پالایشگاه نفت پارس                          | شیخ‌علیزاده، کاملیا<br>(کارشناسی شیمی)                 |
| مدیر کنترل کیفیت - شرکت پالایش الموت آبادان           | صیافی، سید محمد<br>(کارشناسی شیمی)                     |
| سرپرست فنی - شرکت کاسترول                             | کرم‌دوست، ساناز<br>(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)          |
| مدیر عامل - شرکت پتروپالایش کاسیان                    | کیمیایی طلب، احمد<br>(کارشناسی مهندسی مکانیک)          |
| مدیر فنی - آزمایشگاه فرآورده‌های نفتی پارس لیان اروند | مشایخی، مسلم<br>(کارشناسی ارشد شیمی کاربردی)           |
| رئیس آزمایشگاه - شرکت نفت سپاهان                      | نوری بوشهری، حسین<br>(کارشناسی مهندسی شیمی - پتروشیمی) |
| عضو هیئت علمی - دانشگاه بوعلی سینا همدان              | هاشمی، مهدی<br>(دکتری شیمی تجزیه)                      |

ویراستار:

|                                                         |                                            |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| رئیس اداره امور آزمایشگاه‌ها - اداره کل استاندارد همدان | ردائی، احسان<br>(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه) |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------|

## فهرست مندرجات

| صفحه | عنوان                                                             |
|------|-------------------------------------------------------------------|
| ز    | پیش‌گفتار                                                         |
| ۱    | ۱ هدف و دامنه کاربرد                                              |
| ۱    | ۲ مراجع الزامی                                                    |
| ۲    | ۳ اصول آزمون                                                      |
| ۲    | ۴ اهمیت و کاربرد                                                  |
| ۲    | ۵ وسایل                                                           |
| ۳    | ۶ مواد و/یا واکنشگرها                                             |
| ۶    | ۷ نمونه‌برداری                                                    |
| ۶    | ۸ آماده‌سازی وسایل                                                |
| ۷    | ۹ روش اجرای آزمون                                                 |
| ۹    | ۱۰ روش محاسبه                                                     |
| ۱۰   | ۱۱ تفسیر نتایج                                                    |
| ۱۲   | ۱۲ تضمین کیفیت/ کنترل کیفیت                                       |
| ۱۲   | ۱۳ گزارش آزمون                                                    |
| ۱۲   | ۱۴ دقت و اریبی                                                    |
| ۱۴   | پیوست الف (آگاهی‌دهنده) روشی جایگزین برای حذف هیدروژن سولفید      |
| ۱۷   | پیوست ب (آگاهی‌دهنده) بیان کنترل کیفیت کلی برای روش‌های آزمون D02 |

## پیش‌گفتار

استاندارد «فرآورده‌های نفتی - تعیین گوگرد (تیول مرکاپتان) در بنزین، نفت سفید، سوخت حاصل از تقطیر و موتورهای توربین هوایی - روش پتانسیومتری» که نخستین بار در سال ۱۳۸۶ تدوین و منتشر شد، بر اساس پیشنهادهای دریافتی و بررسی و تأیید کمیسیون‌های مربوط برای دومین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در دویست و پانزدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد تجهیزات و فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۴۰۰/۱۱/۰۲ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، به عنوان 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 ۹۳۷۹: سال ۱۳۹۳ می‌شود.

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

ASTM D3227: 2016, Standard test method for (Thiol mercaptan) sulfur in gasoline, kerosine, aviation turbine, and distillate fuels (potentiometric method)

## فرآورده‌های نفتی - تعیین گوگرد (تیول مرکاپتان) در بنزین، نفت سفید، سوخت حاصل از تقطیر و موتورهای توربین هوایی - روش پتانسیومتری

هشدار - در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی درج نشده است. در صورت مواجهه با چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط بهداشت و ایمنی 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 گوگرد مرکاپتان در بنزین، نفت سفید، سوخت موتورهای توربینی هوایی و سوخت‌های حاصل از تقطیر حاوی  $0.0003\%$  تا  $0.1\%$  جرمی گوگرد مرکاپتان است. ترکیبات آلی گوگردی مانند سولفیدها، دی‌سولفیدها و تیوفن‌ها مزاحمتی ندارند. گوگرد عنصری در مقادیر کمتر از  $0.0005\%$  جرمی مزاحمتی ندارد. هیدروژن سولفید در صورتی که مطابق با زیربند ۹-۲ حذف نشود، ایجاد مزاحمت می‌کند.

### ۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت 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 مراجعی 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:

#### 2-1 ASTM D1193, Specification for Reagent Water

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸: سال ۱۳۸۱، آب - مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون، با استفاده از استاندارد ISO 3696: 1987 تدوین شده است.

#### 2-2 ASTM D1250, Guide for use of the petroleum measurement tables

#### 2-3 ASTM D1298, Test method for density, relative density, or API Gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷: سال ۱۳۹۳، اندازه‌گیری چگالی، چگالی نسبی یا گراویتی API نفت خام و فرآورده‌های نفتی مایع با استفاده از روش هیدرومتر، با استفاده از استاندارد ASTM D1298: 2012 تدوین شده است.



**2-4 ASTM D4052, Test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter**

**یادآوری** - استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲: سال ۱۳۹۴، تعیین چگالی و چگالی نسبی و گراویتی API مایعات با استفاده از چگالی سنج با نمایشگر عددی - روش آزمون، با استفاده از استاندارد ASTM D4052: 2011 تدوین شده است.

**2-5 ASTM D4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products**

**یادآوری** - استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹: سال ۱۳۹۷، فرآورده‌های نفتی - نمونه‌برداری دستی، با استفاده از استاندارد ASTM D4057: 2012 تدوین شده است.

**2-6 ASTM D4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products**

**2-7 ASTM D6299, Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance**

### ۳ اصول آزمون

**۱-۳** نمونه عاری از هیدروژن سولفید در حلال تیتراسیون سدیم استات الکلی حل می‌شود و به‌صورت پتانسیومتری با استفاده از پتانسیل بین الکتروود مرجع شیشه‌ای و الکتروود شناساگر نقره/نقره سولفید به‌عنوان شناساگر با محلول نقره نیترات تیترو می‌شود. گوگرد مرکاپتان تحت این شرایط به‌صورت نقره مرکاپتید رسوب کرده و نقطه پایانی تیتراسیون با تغییر بزرگی در پتانسیل سل مشخص می‌شود.

### ۴ اهمیت و کاربرد

**۱-۴** گوگرد مرکاپتان بوی نامطبوع و اثری ناسازگار با الاستومرهای سامانه سوخت دارد و برای اجزای سامانه سوخت، خورنده است.

### ۵ وسایل

**۱-۵** وسایل مورد استفاده، مطابق با زیربندهای ۲-۵ تا ۵-۵ می‌باشند. به‌طور جایگزین ممکن است از یک سامانه تیتراسیون خودکار با استفاده از همان جفت الکتروود شرح داده شده در زیربند ۳-۵ استفاده شود که قادر به انجام تیتراسیون مطابق با بند ۹ و انتخاب نقطه پایانی مشخص شده در زیربند ۱۱-۱ با دقتی در توافق ارائه شده در بند ۱۴ یا بهتر باشد.

**۲-۵** وسیله اندازه‌گیری، یک ولت‌سنج الکتریکی که با ورودی کمتر از  $9 \times 10^{-12}$  A کار می‌کند و دارای حساسیت  $\pm 2$  mV در سرتاسر گستره حداقل  $\pm 1$  V است. وسیله اندازه‌گیری باید از نظر الکترواستاتیکی محافظت شود و محافظ باید به زمین متصل شود.

۳-۵ سیستم سل، از یک الکتروود مرجع و شناساگر تشکیل شده است. توصیه می‌شود الکتروود مرجع یک الکتروود شیشه‌ای مقاوم نوع قلمی<sup>۱</sup> با سیم سری پوشش‌دار متصل شده به زمین باشد. الکتروود شناساگر باید از جنس سیم نقره به قطر ۲ mm (۰/۰۸ in) یا بزرگ‌تر، نصب شده روی یک پایه عایق باشد. از الکتروودهای میله‌ای<sup>۲</sup> نقره نیز می‌توان استفاده کرد.

۴-۵ بورت، با ظرفیت ۱۰ ml، مدرج شده در فواصل ۰/۰۵ ml که فاصله نوک بورت تا زیر شیر حدود ۱۲۰ mm (۵ in) باشد.

۵-۵ پایه تیتراسیون، به‌طور ترجیحی به‌صورت قسمتی یکپارچه (جدانشدنی) از محفظه وسیله اندازه‌گیری و مجهز به دو پایه برای الکتروودها و همزن الکتریکی باشد و کل مجموعه به زمین متصل شود. توصیه می‌شود با قطع و وصل همزن، هیچ‌گونه تغییر قابل توجهی در قرائت وسیله اندازه‌گیری رخ ندهد.

## ۶ مواد و/یا واکنشگرها

۱-۶ در کل آزمون، فقط از واکنشگرهایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده کنید، مگر اینکه نوع دیگری مشخص شده باشد. موادی با خلوص دیگر نیز ممکن است استفاده شوند، مشروط بر آنکه ابتدا معلوم شود که این مواد دارای خلوص کافی هستند تا کاربرد آن‌ها، بدون کاهش درستی اندازه‌گیری‌ها مجاز گردد.

۱-۱-۶ استفاده از محلول‌های تجاری در دسترس به جای محلول‌های تهیه شده در آزمایشگاه، در صورتی که غلظت‌های موردنیاز را برآورده نمایند، مجاز است.

۲-۱-۶ هنگام نگهداری غلظت‌های یکسان می‌توان حجم‌های مختلفی از محلول‌ها و حلال‌ها را تهیه کرد.

۲-۶ آب، به‌غیر از موارد ذکر شده، فقط از آب درجه I مطابق با الزامات استاندارد ASTM D1193 استفاده شود.

۳-۶ کادمیم سولفات، محلول اسیدی (۱۵۰ g/l)، مقدار ۱۵۰ g کادمیم سولفات ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) را در آب حل کنید (کادمیم سولفات سمی است و در صورت بلعیدن یا استنشاق، کشنده و سرطان‌زا می‌باشد). ۱۰ ml سولفوریک اسید رقیق (سولفوریک اسید سمی است، موجب سوختگی شدید می‌شود و در صورت بلعیدن یا استنشاق، مضر و کشنده است) اضافه کرده و تا حجم یک لیتر با آب رقیق کنید.

1- Pencil type glass electrode

2- Billet electrodes

۴-۶ پتاسیم یدید، محلول استاندارد (غلظت تقریبی  $0.1 \text{ mol/l}$ )، مقدار  $17 \text{ g}$  پتاسیم یدید را با تقریب  $0.1 \text{ g}$  در  $100 \text{ ml}$  آب در یک بالن حجم‌سنجی یک لیتری حل کرده و تا حجم یک لیتر رقیق کنید. مولاریته دقیق محلول را محاسبه کنید.

#### ۵-۶ پروپان-۲-ال

هشدار- پروپان-۲-ال اشتعال‌پذیر است. در صورت نگهداری پروپان-۲-ال در ظرفی که در مجاورت هوا است، پروکسید تولید می‌شود. در صورت وقوع چنین اتفاقی و تبخیر پروپان-۲-ال تا خشک شدن، احتمال وقوع انفجار وجود دارد. در صورت مشکوک بودن به تشکیل پروکسید می‌توان آن‌ها را با عبور از ستون آلومینای فعال شده حذف کرد.

۶-۶ نقره نیترات، محلول استاندارد الکلی ( $0.1 \text{ mol/l}$ )، مقدار  $17 \text{ g}$  نقره نیترات را در  $100 \text{ ml}$  آب در یک بالن حجم‌سنجی یک لیتری حل کرده و با پروپان-۲-ال (۹۹٪) تا حجم یک لیتر رقیق کنید (به یادآوری مراجعه شود) این محلول را در یک بطری تیره نگهداری کرده و به‌منظور تشخیص تغییرات  $0.005$  یا بیشتر در مولاریته در فواصل زمانی مکرر استاندارد کنید.

یادآوری- به‌منظور حذف پروکسید تشکیل شده احتمالی در زمان نگهداری لازم است پروپان-۲-ال را از میان یک ستون آلومینای فعال شده عبور دهید. عدم حذف پروکسیدها ممکن است نتایج عددی پایین‌تری را نشان دهد. در صورتی‌که الکل آزمون شده و مشخص شود که عاری از پروکسید است، انجام این مرحله ضروری نیست.

۱-۶-۶ استانداردسازی، شش قطره نیتریک اسید غلیظ (چگالی نسبی  $1.42$ ) را به  $100 \text{ ml}$  آب در یک بشر با اندازه مناسب (برای مثال بشری با اندازه  $200 \text{ ml}$ ،  $250 \text{ ml}$  یا  $300 \text{ ml}$  که به حد کافی بزرگ است) اضافه کنید (به هشدار مراجعه شود). اکسیدهای نیترون را با جوشاندن به مدت  $5 \text{ min}$  حذف کنید. سپس تا دمای محیط خنک کنید.  $5 \text{ ml}$  محلول پتاسیم یدید  $0.1 \text{ mol/l}$  را با استفاده از پیپت درون بشر ریخته و با محلول نقره نیترات تا انحنای منحنی تیتراسیون (نقطه پایانی) تیترا کنید.

هشدار - نیتریک اسید غلیظ سمی است. موجب سوختگی شدید می‌شود و در صورت بلعیدن یا استنشاق مضر و کشنده است.

۷-۶ نقره نیترات، محلول استاندارد الکلی ( $0.10 \text{ mol/l}$ )، این محلول را هنگام انجام آزمون با رقیق کردن محلول استاندارد  $0.1 \text{ mol/l}$  به‌صورت روزانه تهیه کنید.  $100 \text{ ml}$  استاندارد  $0.1 \text{ mol/l}$  را با استفاده از پیپت به بالن حجم‌سنجی یک لیتری افزوده و با پروپان-۲-ال تا خط نشانه رقیق کنید. مولاریته دقیق محلول را محاسبه کنید.

۸-۶ محلول سدیم سولفید ( $10 \text{ g/l}$ )، مقدار  $10 \text{ g}$  سدیم سولفید ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) را در آب حل کرده و با آب تا حجم یک لیتر رقیق کنید. محلول را در هنگام نیاز به‌صورت تازه تهیه کنید.

**یادآوری-** سدیم سولفید بدون آب به طور گسترده در دسترس نیست و گران است. یک محلول آبی سدیم سولفید نه آب به  $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  در غلظت  $30/6 \text{ g/l}$  مطلوب است.

**۹-۶ سولفوریک اسید، رقیق، پنج حجم آب را با احتیاط با یک حجم سولفوریک اسید (با چگالی نسبی ۱/۸۴) رقیق کنید (به هشدار مراجعه شود).** توجه کنید که حجم‌های محدودی مورد نیاز است، زیرا برای هر لیتر محلول کادمیم سولفات فقط  $10 \text{ ml}$  مورد نیاز است.

**هشدار - افزودن اسید سبب ایجاد گرما می‌شود. محلول را به خوبی مخلوط کنید. در صورتی که آب شروع به جوشیدن کند، قبل از افزودن اسید بیشتر آن را خنک کنید.**

**۱۰-۶ حلال تیتراسیون، مرکپتان‌ها با وزن مولکولی کم که به طور معمول در بنزین یافت می‌شوند، در صورت استفاده از حلال تیتراسیون اسیدی به آسانی از محلول تیتراسیون حذف می‌شوند. برای اندازه‌گیری مرکپتان‌های با وزن مولکولی بالاتر که معمولاً در نفت سفید، سوخت موتورهای توربینی هوایی و سوخت‌های حاصل از تقطیر یافت می‌شوند، حلال تیتراسیون اسیدی برای دستیابی به تعادل سریع‌تر بین افزایش متوالی تیترانت استفاده می‌شود.**

**۱-۱۰-۶ حلال تیتراسیون بازی، مقدار  $2/7 \text{ g}$  سدیم استات سه آب  $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  یا  $1/6 \text{ g}$  سدیم استات بدون آب  $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  را در  $25 \text{ ml}$  آب عاری از اکسیژن حل کنید و  $975 \text{ ml}$  پروپان-۲-ال-۹۹٪ (بریزید (به یادآوری زیربند ۶-۶ مراجعه شود). در صورت لزوم، اکسیژن حل شده را با عبور سریع جریان گاز نیتروژن از محلول به مدت  $10 \text{ min}$  در هر روز قبل از استفاده حذف کنید. این محلول را از تماس با هوا محافظت کنید. جهت به حداقل رساندن اکسیژن حل شده در محلول طی مدت نگهداری، یکی از روش‌ها، استفاده از یک لایه نیتروژن در بالای محلول قبل از درزبندی ظرف حلال است.**

**۲-۱۰-۶ حلال تیتراسیون اسیدی، مقدار  $2/7 \text{ g}$  سدیم استات سه آب  $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  یا  $1/6 \text{ g}$  سدیم استات بدون آب  $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  را در  $20 \text{ ml}$  آب عاری از اکسیژن حل کنید و  $975 \text{ ml}$  پروپان-۲-ال-۹۹٪ (بریزید (به یادآوری زیربند ۶-۶ مراجعه شود) و  $4/6 \text{ ml}$  استیک اسید گلاسیال اضافه کنید. در صورت لزوم، اکسیژن حل شده را با عبور سریع جریان گاز نیتروژن از محلول به مدت  $10 \text{ min}$  در هر روز قبل از استفاده حذف کنید. این محلول را از تماس با هوا محافظت کنید. جهت به حداقل رساندن اکسیژن حل شده در محلول طی مدت نگهداری، یکی از روش‌ها، استفاده از یک لایه نیتروژن در بالای محلول قبل از درزبندی ظرف حلال است.**

**۱۱-۶ کاغذ یا پارچه جلادهی (صیقل‌دهی)، سنباده با میانگین اندازه ذرات  $6 \mu\text{m}$  تا  $20 \mu\text{m}$ .**

## ۷ نمونه برداری

۷-۱ نمونه را مطابق با استانداردهای ASTM D 4057 یا ASTM D 4177 بردارید.

۷-۲ متان تیول (متیل مرکاپتان) دارای نقطه جوش  $6.3^{\circ}\text{C}$  است و می توان انتظار داشت که در بنزین سبک تصفیه نشده وجود داشته باشد. بنابراین در صورتی که وجود این تیول (مرکاپتان) با نقطه جوش پایین معلوم یا مورد انتظار باشد، آزمون مورد آزمون باید برای جلوگیری از کاهش مرکاپتان از چنین نمونه هایی در دمای زیر  $4^{\circ}\text{C}$  نگهداری شود.

۷-۳ نمونه هایی از نفتای سبک با مقدار تیول بالا (بیش از  $100\text{ mg/kg}$ ) که در دمای کم تر از  $85^{\circ}\text{C}$  می جوشند، به دماهای تیتراسیون بسیار حساس می باشند.

یادآوری- نمونه های با مقدار تیول بالاتر از  $0.10\%$  جرمی ممکن است با احیای مناسب در آزمون آنالیز شوند. اطمینان حاصل کنید حداقل حجم حلال تیتراسیون به همراه آزمون بیش از  $120\text{ ml}$  نباشد. در صورت استفاده از حلال تیتراسیون اضافی برای تامین این الزامات، توصیه می شود از حجم مشابهی برای تیتراسیون شاهد استفاده کنید. برای مقادیر تیول بالاتر  $0.1\%$  جرمی، دقتی تعیین نشده است.

## ۸ آماده سازی وسایل

۸-۱ الکتروده شیشه ای، بعد از هر تیتراسیون دستی یا مجموعه ای از تیتراسیون ها در مورد سامانه های تیتراسیون خودکار، الکتروده را با دستمالی نرم و تمیز خشک کنید و با آب شستشو دهید. الکتروده را در فواصل زمانی مکرر (حداقل یک بار در هفته) با همزدن در محلول سرد کرومیک اسید (به هشدار مراجعه شود) به مدت چند ثانیه (حداکثر ده ثانیه) تمیز کنید. هنگام عدم استفاده، نیمه پایینی الکتروده را در آب غوطه ور کنید.

هشدار- کرومیک اسید باعث سوختگی شدید شده و به عنوان یک ماده سرطان زا شناخته شده است. اکسندة قوی است و در تماس با سایر مواد احتمال بروز احتراق وجود دارد. استفاده از محلول شستشوی عاری از کروم مجاز است.

۸-۲ الکتروده نقره / نقره سولفید، هر روز قبل از استفاده با آنالیز نمونه کنترل کیفیت (QC) (به بند ۱۲ مراجعه شود) یک پوشش تازه از نقره سولفید را بر روی الکتروده به روش زیر تهیه کنید:

۸-۲-۱ الکتروده را با کاغذ سنباده یا پارچه تا زمانی که سطح نقره تمیز و صیقلی شود، صیقل دهید.

۸-۲-۲ الکتروده را در موقعیت کار قرار داده و آن را در  $100\text{ ml}$  حلال تیتراسیون حاوی  $8\text{ ml}$  محلول سدیم سولفید فرو برید.

۸-۲-۳ درحالی که محلول را هم می‌زنید، ۱۰ ml محلول نقره نیترات ۰/۱ mol/l را به آرامی (به‌عنوان مثال با استفاده از یک بورت) در مدت ۱۰ min تا ۱۵ min به آن اضافه کنید.

۸-۲-۴ الکتروود را از محلول خارج کرده سپس با آب شستشو داده و با یک دستمال نرم و تمیز پاک کنید.

۸-۲-۵ بین تیتراسیون‌های دستی یا مجموعه‌ای از تیتراسیون‌ها در سامانه‌های تیتراسیون خودکار، الکتروود را حداقل ۵ min در ۱۰۰ ml حلال تیتراسیون حاوی ۰/۵ ml محلول نقره نیترات ۰/۱ mol/l قرار دهید.

## ۹ روش اجرای آزمون

۹-۱ تعیین چگالی، در صورت اندازه‌گیری نمونه به‌صورت حجم‌سنجی. چگالی را مطابق با استاندارد ASTM D1298 یا ASTM D4052 در دمایی که آزمونه در آن دما برداشته شده است، مستقیماً اندازه‌گیری کنید یا از چگالی اندازه‌گیری شده در دمای مرجع استفاده کرده و آن را از طریق جداول اندازه‌گیری فراورده‌های نفتی (به استاندارد ASTM D1250 مراجعه شود) به دمای انتقالی تبدیل کنید.

۹-۲ حذف هیدروژن سولفید، نمونه را برای حذف هیدروژن سولفید ( $H_2S$ ) با اختلاط ۵ ml از نمونه با ۵ ml محلول کادمیم سولفات اسیدی به‌صورت کیفی آزمون کنید. در صورت ظاهر نشدن رسوب، آنالیز نمونه را مطابق با زیربند ۹-۳ انجام دهید. در صورت ایجاد رسوب زرد رنگ، هیدروژن سولفید را به روش زیر حذف کنید: مقداری از نمونه (سه یا چهار برابر مقدار موردنیاز برای آنالیز) را در یک قیف جداکننده حاوی محلول کادمیم سولفات اسیدی معادل با نیمی از نمونه منتقل کنید و به شدت تکان دهید. فاز آبی حاوی رسوب زرد رنگ را خارج کرده و دور بریزید. استخراج را با قسمت دیگری از محلول کادمیم سولفات تکرار کنید. فاز آبی را مجدد خارج کنید و نمونه را با سه قسمت ۲۵ ml تا ۳۰ ml آب شستشو دهید. آب را بعد از هر بار شستشو دور بریزید. هیدروکربن (فاز آلی) را با استفاده از یک کاغذ صافی، به‌سرعت صاف کنید. قسمت کوچکی از نمونه شسته شده را به‌عنوان مثال در یک لوله یا ویال آزمون با چند میلی‌لیتر محلول کادمیم سولفات به‌صورت شرح داده شده در بالا آزمون کنید. در صورتی که رسوب بیشتری ایجاد نشود، مطابق با زیربند ۹-۳ ادامه دهید. در صورت ایجاد رسوب، استخراج با محلول کادمیم سولفات را تا زمانی که کل هیدروژن سولفید حذف شود، تکرار کنید.

هشدار- برخی از بنزین‌هایی که مستقیماً از برج تقطیر حاصل می‌شوند<sup>۱</sup>، می‌توانند حاوی مقادیر قابل توجهی از مرکابتان‌ها با وزن مولکولی کم و نیز گوگرد عنصری حل شده باشند که هنگام حرارت تحت شرایط تقطیر برگشتی ممکن است با واکنش بین آن‌ها هیدروژن سولفید تولید شود. این امر به‌ویژه در مورد بنزین‌های به‌دست

1- Straight run gasolines

آمده به طور مستقیم از برج تقطیر که از میعانات گازهای طبیعی تولید شده‌اند، مورد توجه قرار می‌گیرد. بنابراین توصیه می‌شود که در طی حذف هیدروژن سولفید (و پس از استخراج کل هیدروژن سولفید) نمونه گرم نشود.

۱-۲-۹ هنگامی که نتایج آزمون به دست آمده برای مقاصد داوری نباشند و قوانین کنترل کیفیت / تضمین کیفیت (QA/QC) اجازه دهند، می‌توان از یک آزمون و روش جایگزین برای حذف هیدروژن سولفید استفاده کرد. در این روش از کاغذ سرب استات و سدیم هیدروژن کربنات استفاده می‌شود و در پیوست الف شرح داده شده است.

۲-۲-۹ دستگاه‌های خودکاری وجود دارند که ضرورت حذف هیدروژن سولفید قبل از انجام آنالیز را حذف می‌کند، زیرا منحنی تیتراسیون هیدروژن سولفید با منحنی تیتراسیون اندازه‌گیری تیول یا مرکاپتان تداخل ندارد. استفاده از چنین تجهیزاتی هنگامی مجاز است که آزمون برای مقاصد داوری نباشد. بیان دقت شامل داده‌های حاصل از این روش جایگزین نمی‌باشد.

۳-۲-۹ برای مقاصد داوری باید قوانین شرح داده شده در زیربند ۲-۹ استفاده شود. یک وضعیت احتمالی غیرداوری ممکن است نمونه‌ای از کنترل معمول پالایش باشد.

۳-۹ ۲۰ ml تا ۵۰ ml از نمونه اصلی یا صاف شده را با پیپت (یا وسیله انتقال مناسب دیگر) درون یک بشر با اندازه مناسب (برای مثال بشری با اندازه ۲۰۰ ml، ۲۵۰ ml یا ۳۰۰ ml و به حدکافی بزرگ) حاوی ۱۰۰ ml حلال تیتراسیون مناسب اندازه‌گیری کرده یا وزن کنید. بشر را روی پایه تیتراسیون یا نمونه‌بردار خودکار سامانه تیتراسیون خودکار قرار دهید. در صورت استفاده از سامانه تیتراسیون خودکار، سامانه را برای ایجاد شرایط تجربی مشخص شده در زیربندهای ۱-۳-۹ تا ۳-۳-۹ تنظیم کنید. موقعیت پایه تیتراسیون را به گونه‌ای تنظیم کنید که حدود نیمی از الکترودها غوطه‌ور باشند. بورت را با محلول نقره نیترات الکلی ۰/۰۱ mol/l پر کنید و موقعیت آن را در مجموعه تیتراسیون به گونه‌ای تنظیم کنید که نوک بورت حدود ۲۵ mm (۱ in) زیر سطح مایع در بشر باشد. سرعت همزن را به نحوی تنظیم کنید که محلول در اثر همزدن شدید به بیرون پاشیده نشود.

۱-۳-۹ پتانسیل اولیه سل و حجم بورت را بخوانید و ثبت کنید. پتانسیل‌های معمول در حضور مرکاپتان در گستره ۲۵۰ mV- تا ۳۵۰ mV- می‌باشند. قسمت‌های کوچک و مناسبی از محلول نقره نیترات ۰/۰۱ mol/l را اضافه کنید و منتظر بمانید تا پتانسیل ثابتی ایجاد شود. سپس پتانسیل ولت‌سنج و حجم بورت را بخوانید و ثبت کنید. در صورتی که تغییرات کمتر از ۶ mV در هر دقیقه باشد، پتانسیل ثابت در نظر گرفته می‌شود.

یادآوری ۱- در صورتی که پتانسیل‌های خوانده شده با الکتروود تازه تهیه شده نادرست باشند، این احتمال وجود دارد که شرایط الکترودها به درستی تثبیت نشده باشند. این مشکل به طور معمول در تیتراسیون‌های بعدی برطرف می‌شود.

**یادآوری ۲-** هنگام آنالیز نمونه‌هایی با غلظت نسبتاً بالای مرکپتان، استفاده از اندازه نمونه ۲۰ ml تا ۵۰ ml به زمان تیتراسیون طولانی و مقدار تیرانت زیاد نیاز دارد. برای چنین نمونه‌هایی می‌توان از اندازه نمونه کمتر استفاده کرد یا نمونه اصلی را قبل از تیتراسیون نمونه با حلال مناسبی که با نمونه امتزاج‌پذیر بوده و عاری از مرکپتان باشد در گستره اندازه نمونه ۲۰ ml تا ۵۰ ml رقیق کرد. دقت نمونه‌ها با استفاده از اندازه نمونه کمتر از ۲۰ ml یا نمونه‌هایی که رقیق شده‌اند، در یک مطالعه بین آزمایشگاهی تعیین نشده است.

**یادآوری ۳-** با برخی دستگاه‌ها ممکن است علامت جبری پتانسیل برعکس شود.

**۹-۳-۲** هنگامی که تغییر پتانسیل برای هر بار افزودن محلول نقره نیترات کوچک است، حجم‌هایی به بزرگی ۰/۵ ml اضافه کنید. هنگامی که تغییر پتانسیل بیش‌تر از ۶ mV به ازای ۰/۱ ml است، حجم‌های ۰/۵ ml از محلول نقره نیترات ۰/۰۱ mol/l را اضافه کنید. نزدیکی نقطه پایانی تیتراسیون ممکن است ۵ min تا ۱۰ min به طول بیانجامد تا پتانسیل ثابتی حاصل شود. اگرچه انتظار برای حصول شرایط تعادل با اهمیت است، بسیار مهم است که به‌منظور جلوگیری از اکسایش ترکیبات گوگرد با اکسیژن اتمسفر، مدت زمان تیتراسیون تا حد امکان کوتاه باشد. به محض شروع تیتراسیون نباید آن را متوقف کرده و مجدد انجام داد.

**۹-۳-۳** تیتراسیون را تا زمانی که تغییرات پتانسیل سل به ازای هر ۰/۱ ml محلول نقره نیترات ۰/۰۱ mol/l نسبتاً ثابت شود، ادامه دهید. پتانسیل در صورتی ثابت در نظر گرفته می‌شود که تغییرات آن کمتر از ۶ mV در هر دقیقه باشد. محلول تیتراشده را خارج کرده، الکترودها را با الکل شستشو دهید و با دستمالی خشک تمیز کنید. در صورت استفاده از سامانه تیتراسیون خودکار، الکترودها را به خوبی با الکل شستشو داده و اجازه دهید الکل اضافی از الکتروود خارج شود و سپس نمونه بعدی را آزمون کنید. بین اندازه‌گیری‌های متوالی (یا یک مجموعه اندازه‌گیری‌ها در مورد سامانه‌های تیتراسیون خودکار) در همان روز الکترودها را مطابق با زیربندهای ۸-۱ و ۸-۲-۵ نگه‌داری کنید.

**۹-۴** اغلب در موارد نیاز و به‌طور ترجیحی هنگام استفاده از تجهیزات آزمون، حداقل به‌صورت روزانه یک تیتراسیون شاهد بدون افزودن نمونه آزمون مطابق با زیربندهای ۹-۳ تا ۹-۳-۳ انجام دهید.

## ۱۰ روش محاسبه

**۱۰-۱** مقدار گوگرد مرکپتان در نمونه را برحسب درصد جرمی با استفاده از معادلات (۱)، (۲)، (۳) و (۴) محاسبه کنید:

$$(1) \quad \text{گوگرد مرکپتان (درصد جرمی)} = (DM(A_1 - A_0) \times 3,206) / W$$

یا؛

$$(2) \quad \text{گوگرد مرکپتان (درصد جرمی)} = (DM(A_1 - A_0) \times 3,206) / (d \times V)$$



$$D = (W + I) / W \quad (۳)$$

$$D = (V + J) / V \quad (۴)$$

که در آن:

$A_1$  حجم محلول نقره نیترات موردنیاز برای رسیدن به نقطه پایانی در مجاروت  $3000 \text{ mV}$  + (به شکل ۱ مراجعه شود) هنگام تیتراسیون نمونه، برحسب میلی لیتر؛

$A_0$  حجم محلول نقره نیترات موردنیاز برای رسیدن به نقطه پایانی در مجاروت  $300 \text{ mV}$  + (به شکل ۱ مراجعه شود) هنگام تیتراسیون شاهد (توجه کنید که هیچ گونه تغییری در ضرایب رابطه وجود ندارد)، برحسب میلی لیتر؛

$d$  چگالی نمونه در دمای انتقال، برحسب  $\text{g/ml}$ ؛

$D$  ضریب رقت (در صورت نیاز به یادآوری ۲ در زیربند ۹-۳-۱ مراجعه شود)؛

$I$  مقدار رقیق کننده استفاده شده، برحسب  $\text{g}$ ؛

$J$  حجم رقیق کننده استفاده شده، برحسب  $\text{ml}$ ؛

$M$  غلظت محلول نقره نیترات، برحسب  $\text{mol/l}$ ؛

$W$  جرم نمونه مورد استفاده، برحسب  $\text{g}$ ؛

3,206 برابر با ۱۰۰ ضربدر میلی اکی والان گرم گوگرد در مرکاپتان؛

$V$  حجم نمونه مورد استفاده، برحسب میلی لیتر.

## ۱۱ تفسیر نتایج

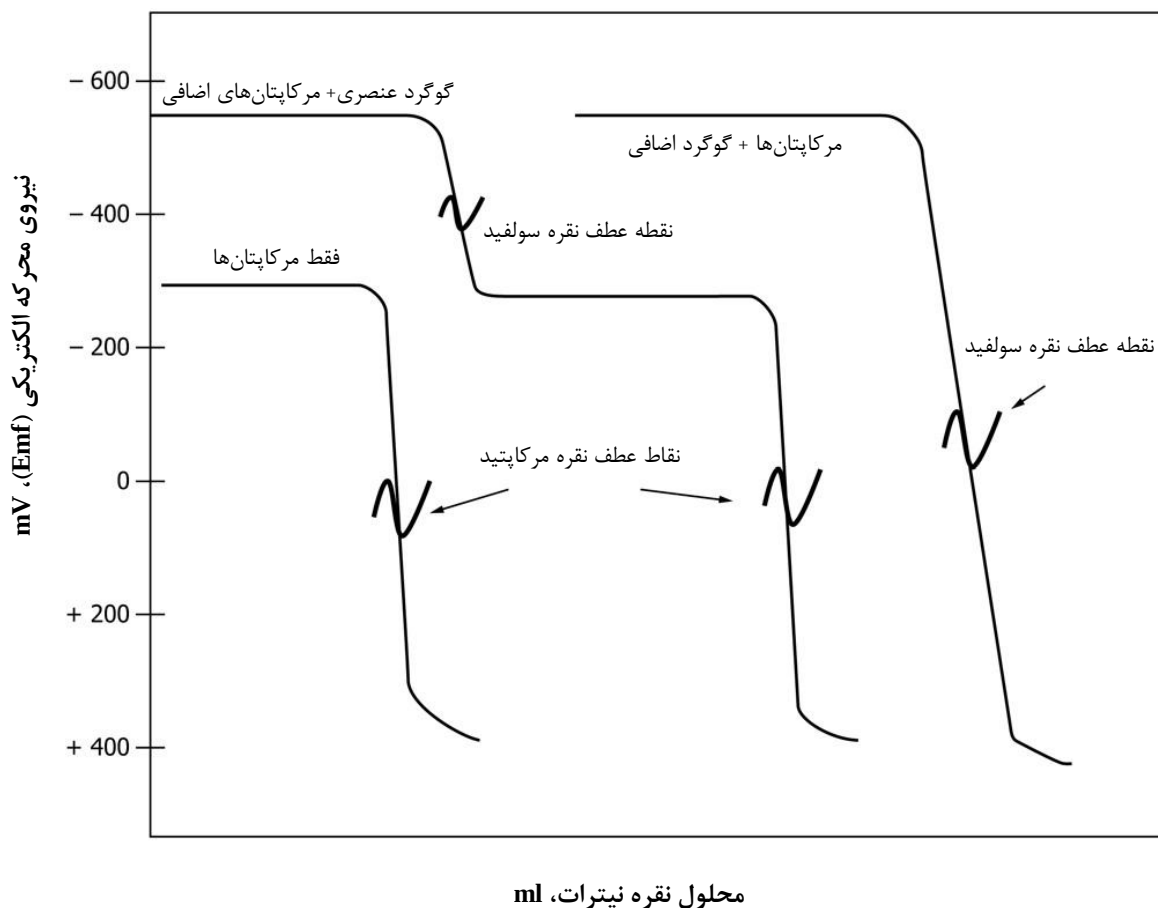
۱۱-۱ تحلیل داده ها، منحنی حجم محلول نقره نیترات  $0.01 \text{ mol/l}$  را برحسب پتانسیل های متناظر سل رسم کنید. نقطه پایانی را در نقطه عطف تندترین قسمت هر شکستگی در منحنی تیتراسیون مطابق شکل ۱ انتخاب کنید. شکل منحنی تیتراسیون ممکن است با دستگاه های مختلف تغییر کند. با این حال، توصیه می شود تفسیر بالا در مورد نقطه پایانی انجام شود.

۱۱-۱-۱ فقط مرکاپتان ها، در صورتی که فقط مرکاپتان ها در نمونه وجود داشته باشند تیتراسیون، یک منحنی نوع اول مطابق شکل ۱ ایجاد می کند که سطح اولیه آن در یک پتانسیل برابر یا منفی تر از  $250 \text{ mV}$  - است و هنگامی که پتانسیل کمتر از  $6 \text{ mV/min}$  تغییر می کند به نقطه پایانی می رسد و تغییر میلی ولت بر دقیقه تیرانت با هر بار افزودن کاهش می یابد.

۱۱-۱-۲ مرکاپتان‌ها و گوگرد عنصری، هنگامی که گوگرد عنصری و مرکاپتان‌ها در نمونه وجود داشته باشند، یک برهمکنش شیمیایی در حلال تیتراسیون مصرفی رخ می‌دهد که در حین تیتراسیون، رسوب نقره سولفید ( $Ag_2S$ ) ایجاد می‌کند.

۱۱-۱-۳ هنگامی که مرکاپتان‌ها به مقدار اضافی وجود داشته باشند، پایان رسوب‌دهی نقره سولفید در  $mV$  -۵۵۰ تا  $mV$  -۳۵۰ رخ می‌دهد و با رسوب‌دهی نقره مرکاپتید تا نقطه پایانی  $mV$  +۳۰۰ ادامه پیدا می‌کند. این حالت در منحنی میانی شکل ۱ نشان داده شده است. از آنجایی که کل نقره سولفید از یک مقدار هم‌ارز مرکاپتان ناشی می‌شود، تیتراسیون کل برای نقطه پایانی مرکاپتید باید برای محاسبه مقدار گوگرد مرکاپتان استفاده شود.

۱۱-۱-۴ هنگامی که گوگرد عنصری به مقدار اضافی وجود داشته باشد، پایان رسوب‌دهی نقره سولفید در همان ناحیه ( $mV$  +۳۰۰) مانند نقره مرکاپتید رخ می‌دهد و مانند گوگرد مرکاپتان محاسبه می‌شود.



شکل ۱- تیتراسیون پتانسیومتری

۱۱-۱-۵ هنگامی که نمونه‌های بنزین سبک حاوی متان تیول (متیل مرکاپتان) یا تیول‌های سنگین‌تر (مرکاپتان‌ها) نتایج نادرستی ارائه می‌دهند، ضروری است که قبل از انجام آزمون، دستگاه آزمون مطابق با زیربندهای ۹-۲ تا ۹-۴ در دمای کمتر از  $4^{\circ}\text{C}$  سرد شده و نگه داشته شود. برای این نمونه‌ها ممکن است این مرحله برای نتایج آزمون تجدیدپذیرتر ضروری باشد.

## ۱۲ تضمین کیفیت / کنترل کیفیت

- ۱۲-۱ کارایی دستگاه و روش انجام آزمون را با آنالیز یک نمونه کنترل کیفیت (QC) تایید کنید.
- ۱۲-۱-۱ در صورت وجود قراردادهای QA/QC برای سهولت آزمون، این قراردادها در شرایطی قابل قبول می‌باشند که اعتبار نتایج آزمون را تایید کنند.
- ۱۲-۱-۲ هنگامی که قراردادهای QA/AC برای سهولت آزمون وجود نداشته باشند، می‌توان از پیوست ب به عنوان سیستم QA/QC استفاده کرد.
- ۱۲-۲ به کاربران این روش آزمون توصیه می‌شود که در توافق نامه‌های قراردادی از پیوست ب به‌عنوان یک نمونه مجاز استفاده کنند.

## ۱۳ گزارش آزمون

- ۱۳-۱ نتایج را با تقریب  $\pm 0.001$  (جرمی/جرمی) یا با تقریب  $1 \text{ mg/kg}$  گزارش کنید.

## ۱۴ دقت و اریبی

- ۱۴-۱ دقت، دقت این روش آزمون با استفاده از بررسی‌های آماری نتایج بین آزمایشگاهی به‌صورت زیر تعیین شده است:

۱۴-۱-۱ تکرارپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون متوالی که توسط یک آزمون‌گر با وسایل یکسان تحت شرایط عملکردی ثابت بر روی مواد آزمون یکسان در مدت زمان طولانی در شرایط صحیح آزمایشی به‌دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد آزمون از مقدار زیر بیشتر است:

$$0.00007 + 0.027 X \text{ (به یادآوری مراجعه شود)}$$

که در آن:

$x$  میانگین گوگرد مرکاپتان، برحسب درصد جرمی است.

یادآوری- این مقدار به صورت ترسیمی در شکل ۲ نشان داده شده است.

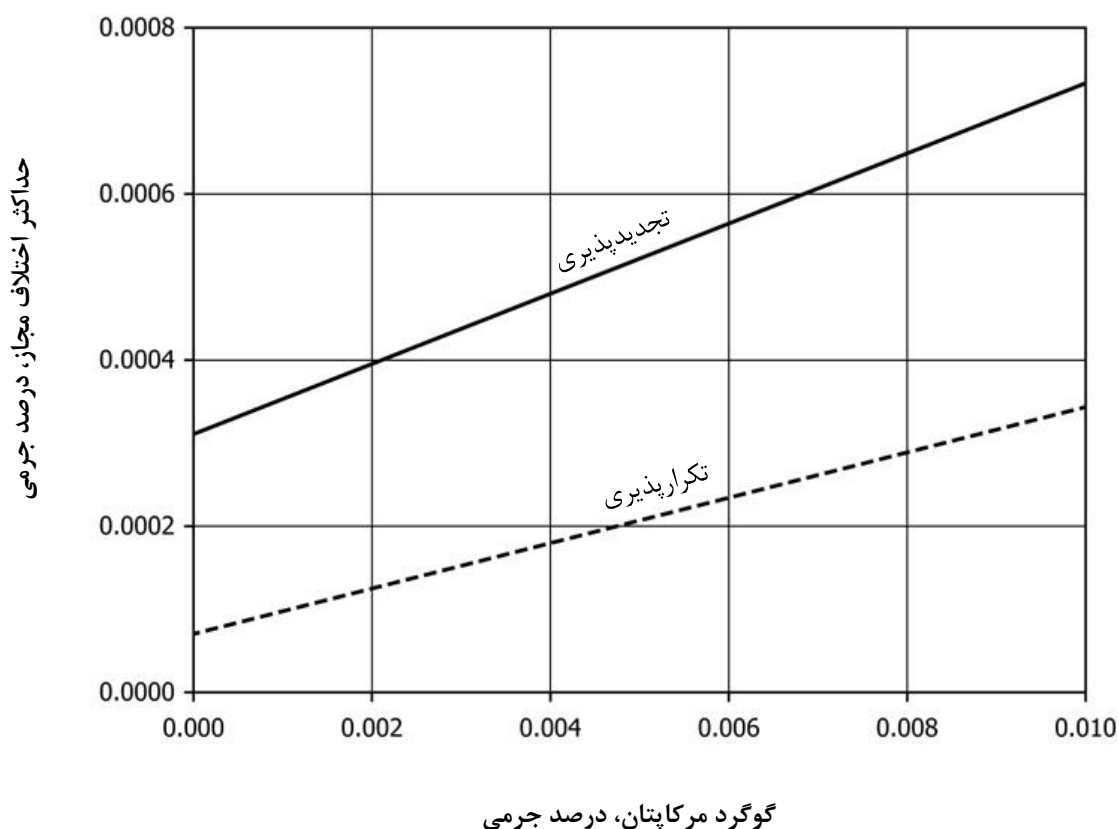
۲-۱-۱۴ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون مستقل و مجزا که توسط آزمون‌گرهای مختلف در آزمایشگاه‌های متفاوت با مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح آزمایشی به دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد آزمون از مقدار زیر بیشتر است:

$$0.00031 + 0.00042 X \text{ (به یادآوری زیربند ۱-۱-۱۴ مراجعه شود)}$$

که در آن:

X میانگین گوگرد مرکاپتان، برحسب درصد جرمی است.

۲-۱۴ اریبی، برای این روش آزمون اریبی تعیین نشده است.



شکل ۲- منحنی دقت برای گوگرد مرکاپتان در بنزین، نفت سفید، سوخت موتورهای توربینی هوایی و سوخت‌های حاصل از تقطیر

## پیوست الف

### (آگاهی‌دهنده)

## روشی جایگزین برای حذف هیدروژن سولفید

### الف-۱ هدف و دامنه کاربرد

الف-۱-۱ این روش، جایگزینی برای استفاده از محلول اسیدی کادمیم سولفات (به هشدارهای ۱ و ۲ مراجعه شود) است.

هشدار ۱- کادمیم سولفات سمی است و در صورت بلعیدن یا استنشاق کشنده و سرطان‌زا می‌باشد.

هشدار ۲- سولفوریک اسید موجب سوختگی شدید می‌شود و در صورت بلعیدن یا استنشاق مضر و کشنده است.

الف-۱-۲ در این روش آزمون از کاغذ آزمون سرب استات (به هشدار مراجعه شود) برای تعیین وجود هیدروژن سولفید و از سدیم هیدروژن کربنات برای حذف هیدروژن سولفید استفاده می‌شود.

هشدار- سرب استات سمی و مضر است و در صورت بلعیدن، استنشاق با جذب پوستی موجب مسمومیت می‌شود.

الف-۱-۳ این روش هنگامی که نمونه یک نمونه داوری است یا هنگامی که قوانین QA/QC روش آزمون را به صورت مکتوب مشخص کرده است، کاربرد ندارد. مواردی که می‌توان از آن‌ها استفاده کرد، نمونه‌های کنترل معمول پالایش است.

### الف-۲ اصول آزمون

الف-۲-۱ هیدروژن سولفید با استفاده از نوارهایی از کاغذ صافی اشباع شده با سرب استات که قبل از استفاده خشک شده‌اند، تشخیص داده می‌شود. هنگامی که نوارهای کاغذی سرب استات به‌طور مناسب تهیه و استفاده شوند، رنگ آن‌ها به دلیل رسوب دادن سرب سولفید با هیدروژن سولفید از سفید به یک رنگ تیره‌تر تغییر پیدا می‌کنند.

الف-۲-۲ تا زمانی که نمونه عدم حضور هیدروژن سولفید را مطابق آزمون سرب استات نشان دهد، هیدروژن سولفید با شستشوی مکرر با محلول آبی سدیم هیدروژن کربنات حذف می‌شود.

### الف-۳ مواد و/یا واکنشگرها

الف-۳-۱ خلوص واکنشگرها، همه واکنشگرها باید مطابق با جزئیات زیربند ۶-۱ باشند.

الف-۳-۲ استفاده از محلول‌های تهیه شده تجاری و کاغذ آزمون در صورتی که مطابق با جزئیات زیربند ۱-۶ باشند، مجاز است.

الف-۳-۳ محلول آبی سرب استات، محلول ۵٪ (جرمی/جرمی) سرب استات  $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$  را در آب تهیه کنید.

الف-۳-۴ کاغذ آزمون سرب استات، نوارهایی از کاغذ صافی را در محلول سرب استات بخیسانید تا اشباع شود و اجازه دهید خشک شوند.

هشدار - از آن جایی که این کاغذها با هیدروژن سولفید واکنش می‌دهند، ضروری است آن را خشک کرده و در یک اتمسفر عاری از هیدروژن سولفید نگهداری کرد.

الف-۳-۵ محلول آبی سدیم هیدروژن کربنات، این محلول را با حل کردن  $g (50 \pm 1)$  سدیم هیدروژن کربنات  $(Na_2HCO_3)$  در آب، در یک بالن حجم‌سنجی یک لیتری و رقیق کردن تا خط نشانه تهیه کنید.

الف-۳-۶ کاغذ آزمون، هر نوع کاغذ صافی آزمایشگاهی استاندارد که قابلیت جذب محلول سرب استات را داشته باشد، می‌توان استفاده کرد.

هشدار - توجه کنید که کاغذ حاوی سولفید فعال با آزمون، تداخل ایجاد می‌کند.

#### الف-۴ روش اجرای آزمون و حذف هیدروژن سولفید

الف-۴-۱ قسمت کوچکی از نمونه را با قرار دادن نوار کوچکی از کاغذ آزمون سرب استات درون آن آزمون کنید. هنگامی که کاغذ آزمون به قهوه‌ای یا سیاه تغییر رنگ پیدا کند، وجود هیدروژن سولفید مشخص می‌شود.

الف-۴-۲ پس از تشخیص وجود هیدروژن سولفید به صورت زیر عمل کنید:

الف-۴-۲-۱ قسمتی از نمونه را که حجم آن سه تا چهار برابر حجم موردنیاز برای آزمون واقعی است، بردارید و درون یک قیف جداکننده بریزید.

الف-۴-۲-۲ حجمی از سدیم هیدروژن کربنات را که معادل حدود نیمی از حجم آزمون است، اضافه کرده و به‌طور کامل هم بزنید.

هشدار - هنگامی که نمونه فرار باشد، فشار ایجاد شده را از طریق هم‌زدن با احتیاط آزاد کنید.

الف-۴-۲-۳ اجازه دهید دو فاز ته‌نشین شوند و پس از ته‌نشینی، فاز آبی را بیرون کشیده و دور بریزید.

الف-۴-۲-۴ فاز آلی را مجدد با کاغذ سرب استات تازه، آزمون کنید.

الف-۴-۲-۵ فرایند شستشو را تازمانی ادامه دهید که نمونه‌های شسته شده به وجود هیدروژن سولفید پاسخ منفی دهند.

هشدار- هنگامی که گوگرد عنصری و مرکاپتان‌ها با هم وجود داشته باشند، ممکن است بر اثر گرمایش مجدد نمونه شسته شده، هیدروژن سولفید بیشتری تشکیل شود. به دلیل این که تشکیل هیدروژن سولفید بیشتر (پس از شستشو) نتیجه آزمون را تحت تاثیر قرار می‌دهد، نمونه شسته شده را مجدد حرارت ندهید.

الف-۴-۲-۶ هنگامی که آزمون عاری از هیدروژن سولفید باشد، اندازه‌گیری مقدار تیول (مرکاپتان) امکان پذیر است.

## پیوست ب

### (آگاهی‌دهنده)

#### بیان کنترل کیفیت کلی برای روش‌های آزمون D02

- ب-۱ عملکرد دستگاه یا روش آزمون را با آنالیز یک نمونه کنترل کیفیت (QC) تایید کنید.
- ب-۲ قبل از پایش فرایند اندازه‌گیری، کاربر این استاندارد، نیازمند تعیین میانگین مقدار و حدود کنترلی نمونه QC است (به استانداردهای ASTM D6299 و MNL7 مراجعه شود).
- ب-۳ نتایج QC را ثبت کنید و به‌وسیله نمودارهای کنترلی یا دیگر فنون آماری معادل، جهت تعیین وضعیت کنترل آماری تمام فرایندهای آزمون، تحلیل کنید (به استاندارد ASTM D6299 و MNL7 مراجعه شود). توصیه می‌شود هر داده خارج از کنترلی، محرکی برای بررسی علل اصلی باشد. نتایج این بررسی ممکن است، نه البته لزوماً، به واسنجی مجدد دستگاه منجر شود.
- ب-۴ در صورتی‌که الزاماتی برای روش آزمون ارائه نشده باشد، تکرار آزمون QC به بحرانی بودن کیفیت مورد اندازه‌گیری، وجود پایداری در فرایند آزمون و الزامات مشتری بستگی دارد. به‌طور کلی، نمونه QC همزمان با نمونه‌های معمولی آنالیز می‌شود. توصیه می‌شود تکرار آزمون QC در صورتی‌که تعداد بیشتری از نمونه‌ها آنالیز می‌شوند، افزایش یابد. با این وجود، هنگامی‌که مشخص شود آزمون تحت کنترل آماری است ممکن است تکرار آزمون QC را کاهش داد. توصیه می‌شود دقت نمونه QC در برابر دقت این روش آزمون، کنترل شود تا از کیفیت داده‌ها اطمینان حاصل شود.
- ب-۵ توصیه می‌شود در صورت امکان، نوع نمونه QC که به‌طور منظم آزمون می‌شود، بیانگر نمونه معمول مورد آزمون باشد. توصیه می‌شود ذخیره کافی از مواد نمونه QC برای دوره زمانی موردنظر موجود باشد و تحت شرایط نگه‌داری باید همگن و پایدار باشند.
- ب-۶ برای راهنمایی بیشتر در مورد QC و فنون کنترل نمودار به استانداردهای ASTM D6299 و MNL7 مراجعه شود.