

استفاده از طیف سنجی قوسی برای تعیین مقادیر جزئی فلزات موجود در نمونه هائی از نفت خام ایران

ایرج رضائیان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

سید جلال الدین هاشمی

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

جواد ایوانی

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۲/۸/۲۳، تاریخ تصویب ۸۲/۱۲/۵)

چکیده

بکارگیری روش طیف سنجی قوسی در تعیین مقادیر جزئی فلزات موجود در نمونه های نفت خام، یک روش ساده جدید در تعیین مستقیم و همزمان مقادیر جزئی فلزات Fe, Cu, V, Al, Cr, Mg, Zn, Ca, Mn در نفت خام، روغنهای نفتی و فراورده های نفتی می باشد. از پودر گرافیت بعنوان بافر طیف سنجی و نیز جهت تهیه پودرهای استاندارد استفاده گردید.

در این روش با استفاده از یک الکترود گردنه دار کربن و یک الکترود شمارنده مخروطی شکل، یک تخلیه الکتریکی قوسی پایدار D.C توسط ماتریس گرافیت صورت می گیرد.

از یک طیف نگار کوارتز با قدرت تفکیک بالا، برای این بررسی استفاده گردیده است.

واژه های کلیدی : طیف سنجی قوسی، الکتروکربن، پودر گرافیت، پلاک عکاسی، دانسیتومتر، خطوط طیفی پودر استاندارد

مقدمه

های صرفاً ۰/۵ گرمی برای تشخیص حداقل ۱۰ مورد ناخالصی، آنهم تنها در روی یک صفحه (مثلاً کداک نمره ۱ با ابعاد 10×4 اینچ) عملأً بسیار جالب به نظر می رسد. از طرف دیگر صفحه طیف نگار برای ثبت داده های تجزیه، بسیار مناسب و بادوام است و در هر زمان می توان داده های مربوط را کنترل نمود.

در این مقاله، با بکارگیری «استانداردهای پودر گرافیت» و الکترودهای کربن (آن د گردنه دار با دهانه ای با قطر کوچکتر و الکترود شمارنده مخروطی شکل). می توان روش طیف قوسی را بعنوان یک روش مستقیم جهت تعیین همزمان تمام ناخالصیهای فلزی موجود در روغنهای استفاده نمود.

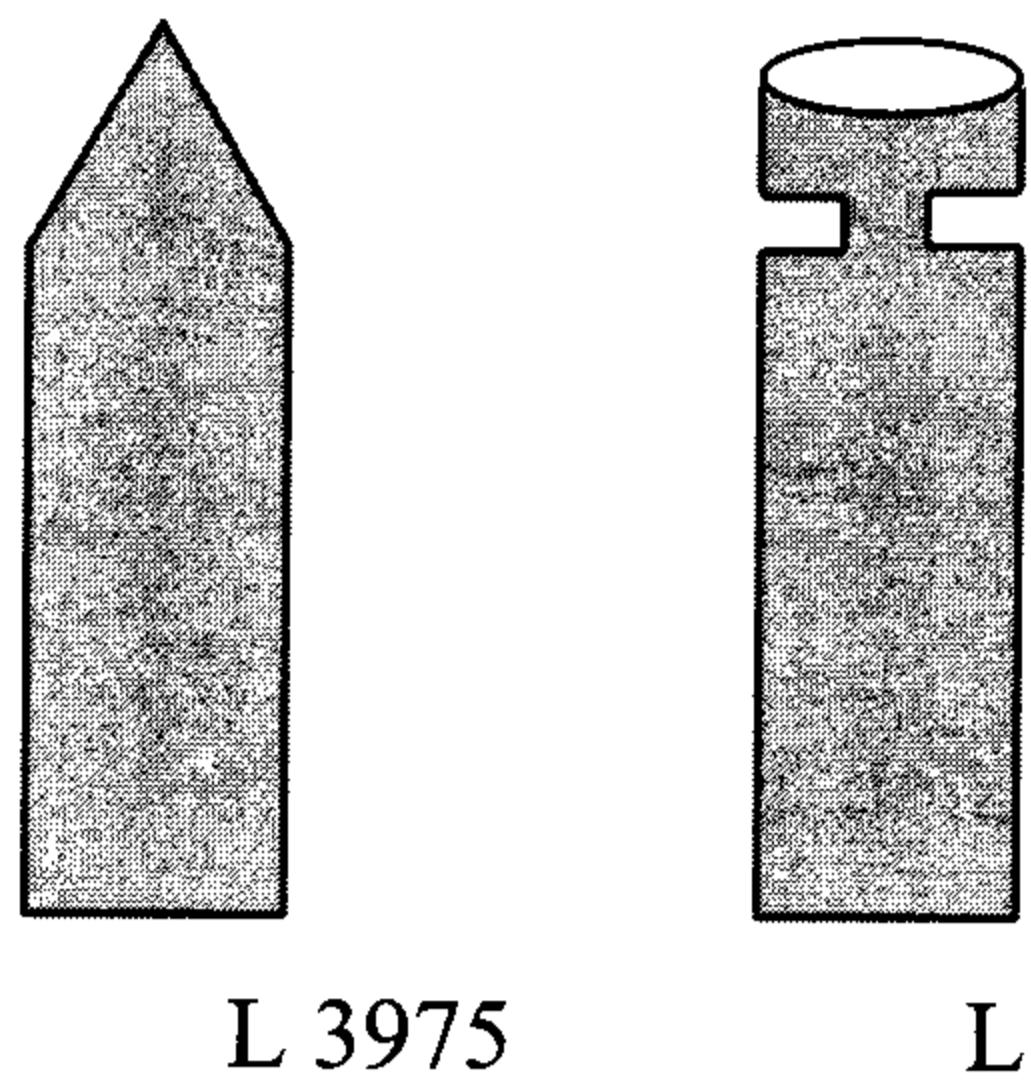
از پودر گرافیت با خلوص بالا بعنوان بافر طیف نگار جهت تنظیم تخلیه قوس D.C و از گوگرد بسیار خالص (تخلیص شده از طریق فرایند تسعید) جهت تجزیه متالو، پرفیرین و فلزات همراه آن نظیر سولفید های فلزی استفاده گردید (۶).

در سالهای اخیر، نیاز به تحقیقات گسترشده برای شناسایی مقادیر جزئی فلزات موجود در نفت خام و فراورده های متنوع آن، بطور چشمگیری، افزایش یافته است.

جمع فلزات موجود در نفت خام، تأثیر آلاینده های فلزی بر روی عملیات پالایش و فراوری یا تأثیر آنها روی مشخصه های محصولات نهایی، تمایلی به بررسی در مورد تعیین مقادیر این فلزات در نفت خام یا فراورده های آن را موجب گردیده است (۱ و ۲ و ۳ و ۴) بنابراین تعیین مقدار دقیق این ناخالصی ها، مرحله اصلی ارزیابی روغنهای نفتی بشمار می رود.

در سالهای اخیر، از طیف سنجی جذب اتمی، جهت آنالیز فلزات جزئی موجود در نفت خام و فراورده های آن بسیار استفاده شده است (۱ و ۵) با این وجود، طیف سنجی نشری که روشنی قدیمی در تجزیه دستگاهی بشمار می رود، از امتیازات عمدی خود، همچون سهولت و سرعت، برخوردار است. امکان انجام ۲۰ آنالیز با نمونه

اطراف می تراشند، و نوک آنرا بصورت مخروط در می آورند). استفاده شده است. شکل (۱)



L 3975 L 3903

شکل ۱ : الکترود گردنده دار و مخروطی را نشان می دهد.

وزن نمونه ای که در داخل حفره الکترود آند جا سازی می شود ۱۰ میلی گرم است. و فاصله بین دو الکترود، در موقع تشكیل قوس ۳ میلیمتر می باشد، که طی زمان قوس دهی به ۶ میلیمتر افزایش می یابد. از یک قوس N.S.L. D.C با جریان ۱۰ آمپر خروجی از منبع Specpower (تولید شرکت^۲ واقع در clereland در Ohio آمریکا) بعنوان عامل تحریک یا برانگیختگی استفاده می شود. زمان قوس دهی به نمونه ۱۰ ثانیه است، و به پیش جرقه یا پیش قوس دهی (جهت خلوص الکترودهای کربن) نیازی نیست.

از پلاک کداک نمره ۱ با ابعاد 4×10 اینچ بعنوان صفحه طیف نگار (صفحه عکاسی) استفاده شده است. این صفحه عکاسی توسط پردازشگر N.S.L در محلول ظهرور ظاهر و در محلول ثبیت ثابت می گردد و سپس آن را خشک می کنند. اندازه گیری چگالی یا سیاهی خطوط طیف ها توسط N.S.L Reader (چگالی سنج). (یک شعاع نورانی را به متن صفحه طیف نگار می تابانند و نور عبور شده از متن پلاک را به فتوسل سلنیوم وارد می کنند، و مقدار جذب نور توسط متن پلاک را با تنظیم یک تقویت کننده روی صد قرار می دهند در واقع باین ترتیب تأثیر سیاهی متن پلاک را که ممکن است روی خط طیفی اثر بگذارد برابر صفر می کنند.

سپس خط طیفی ثبت شده از ناخالصی فلزی روی پلاک را در مسیر شعاع نورانی قرار می دهد. و مقدار جذب N.S.L Reader $\frac{I_o}{I}$ یعنی $\log \frac{I_o}{I}$ را که مستقیماً دستگاه Nalional L3957 مخروطی (میله ای از کربن بطول ۵ سانتیمتر که سطح بالای آنرا از خواهد داد) خوانده می شود.

پس از افزودن پودر گرافیت و گوگرد به نمونه روغن، ترکیب حاصل روی یک صفحه داغ حرارت داده شد و بالاخره در یک کوره مافل (بی مشعل) به کک تبدیل گردید. ۱۰ میلی گرم از پس مانده های پودری حاصل در حفره، الکترودهای کربن، تبخیر می شود و طیف مربوطه همراه با طیف پودرهای استاندارد، ثبت می شوند. بدون نیاز به افزودن یک یون فلزی بعنوان عنصر استاندارد داخلی، نتایج رضایت بخش با دقت $10\% \pm$ حاصل گردید. بدلیل حساسیت عمل سوزاندن یا خاکستر سازی مربوط روغن، یا غنی سازی شیمیایی ذرات فلزی با استفاده از روش های رسوب دادن، استخراج و ... ضروری نمی باشد. از بین روش های طیف سنجی نشری، که برای ارزیابی میزان آلاینده های فلزی روغنها، پیشنهاد شده است ذکر روش های زیر ضروری است:

(۱) تجزیه خاکستر ته مانده :

پس از سوزاندن ۱ لیتر نمونه روغن، خاکستر برجای مانده با بافر کربنات لیتم، مخلوط می شود و توسط یک منبع C تحت قوس الکتریکی قرار می گیرد (۳).

(۲) سکوی چرخان و روش کک سازی:

۱۰ قطره از روغن روان کننده در حلقه استوانه ای الکترود دیسک چرخان به کک تبدیل می شود و طیفها بكمک ۱ منبع Uin-Arc ایجاد می شوند.

در مقایسه با روش های فوق، معتقدیم که دقت و حساسیت روش بکار رفته برای تعیین ناخالصی های فلزی بیشتر است، و پودرهای استاندارد را می توان براحتی در آزمایشگاه تهیه نمود.

تجهیزات

برای انجام آزمایشات مربوط به تعیین ناخالصی های فلزی از یک طیف نگار^۱ با یک شکاف ثابت به پهنای ۲۰ میکرون و به ارتفاع ۳ میلیمتر استفاده گردید.

از الکترود کربن گردنده دار نوع L3903، Nationali عنوان آند (میله ای از کربن بطول ۵ سانتیمتر و قطر ۶ میلیمتر که سطح بالای آن را حفره ای به عمق ۴ میلیمتر و به قطر ۳ میلیمتر می تراشند، و سپس پائین حفره را تا قطر ۲ میلیمتر باریک می کنند) و همچنین از الکترود مخروطی Nalional L3957 عنوان الکترود شمارنده (میله ای از کربن بطول ۵ سانتیمتر که سطح بالای آنرا از

معرفهای شیمیایی پودر گرافیت

میلی لیتر و به ترتیب ۳ و ۴ و ۵ و ۶ میلی لیتر در ب شهرهای بعدی اضافه می کنیم.

پس از اختلاط کامل، محتویات بشرها را در یک کوره با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد تبخیر و خشک می کنند و سپس بوسیله یک کاردک تیز مواد روی جداره هر بشر را کنده، و در یک هاون مولیت آسیاب می کنند، تا پودر کاملاً یکنواخت بدست آید.

جدول ۱ : تهیه ۵۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰۰ میکروگرم فلز در هر میلی لیتر.

نام	ماده اولیه	مقدار لازم برای توزین (mg)	دوفن تهیه
Fe	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2S O_4 \cdot 6H_2O$	۲۵۱/۱۵	انحلال در آب بوساره مقدار حکس H ₂ SO ₄ رفیق سازی با آب بوبیاره تقطیر شده تا نشان
V	V_2O_5	۸۹/۲۵	انحلال در NaOH حلپذیر اضطراب و افسون مقدار اضطراب HCl درستین به حجم تا ۵۰ میلی لیتر
Cu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	۱۹۷/۵	انحلال در آب بوبیار تقطیر شده و سپس رفیق سازی تا رسیدن به خط نشان
Ni	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	۲۲۳/۹	انحلال در آب بوبیار تقطیر شده و سپس رفیق سازی تا رسیدن به خط نشان
Zn	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	۲۱۹/۹	انحلال در آب بوبیار تقطیر شده و سپس رفیق سازی تا رسیدن به خط نشان
Cr	K_2CrO_4	۱۸۸/۷	انحلال در HCl رفیق و کافش آن با H ₂ O ₂ اضطراب و سپس جوشاندن و سرمهکردن و رفیق سازی آب مطرد تا خط نشان
Al	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	۸۷۹/۵	انحلال در آب بوبیار تقطیر شده و سپس رفیق سازی تا رسیدن به خط نشان
Mg	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	۵۰۶/۸	انحلال در آب بوبیار تقطیر شده و سپس رفیق سازی تا رسیدن به خط نشان
Ca	$CaCO_3$	۱۲۴/۹	انحلال در HCl اضطراب رفیق و رفیق سازی تا رسیدن به خط نشان
Mn	$KMnO_4$	۱۳۳/۸	انحلال در HCl رفیق و کافش آن با H ₂ O ₂ اضطراب و سرمهکردن و رفیق سازی آب مطرد تا خط نشان

معمولًاً غلظت هر یک از این ناخالصیهای فلزی موجود در نفت خام، بیشتر از غلظت این مواد در مواد خام دیگر است. چون نفت های خام همیشه مقداری آب با خود همراه دارند. در مقابل در تعیین مقادیر جزئی فلزات موجود در آب طبیعی همراه نفت خام مواد ته مانده حاصل از تبخیر همیشه مقادیر زیادی کلسیم و منیزیم

از پودر گرافیت با خلوص بالا یعنی پودر^۳ از نوع L4160 بعنوان بافر استفاده گردید.

محلولهای استوک

برای هر ناخالصی فلزی یک محلول استوک با غلظت ۱۰۰ میکروگرم فلز در میلی لیتر تهیه گردید، تهیه محلول استوک باین ترتیب است که ابتدا نمک اولیه مناسب فلز را انتخاب، و به میزان محاسبه شده بدقت توزین می کنیم، سپس در مقدار کمی آب دوبار تقطیر حل نموده، و آنرا در یک بالن ژوژه یک لیتری به حجم می رسانیم.

روش محاسبه برای یک لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم فلز مس بصورت زیر می باشد.

$$\frac{۲۵۲ \times ۱۰۰}{۶۴} = ۳۹۳ / ۷۵$$

(۲۵۲) گرم ملکولی نمک سولفات مس ۵ مولکول آب به CuSO₄ و ۶۴ گرم ملکولی فلز مس Cu بر حسب میلی گرم)

در جدول (۱) اسامی مواد انتخابی و مقادیر توزین شده بر اساس موازنۀ جزئی در روش‌های تهیه محلولهای استوک برای ۵۰۰ میلی لیتر محلول آورده شده است.

محلولهای استاندارد

برای تهیه یک محلول استاندارد شامل ۱۰ میکروگرم فلز در هر میلی لیتر، ۱۰ میلی لیتر از محلول استوک را با آب دوبار تقطیر شده در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به حجم می رسانیم این محلولهای استاندارد پایدار نبوده و پس از مدت کوتاهی مجدداً باقیستی تهیه شوند.

پودرهای استاندارد برای عملیات قوس دهنی

پودرهای استاندارد شامل کلیه ناخالصیهای، که در آنها ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ و ۶۰ p.p.m از هر یک از ناخالصیهای باشد بصورت زیر تهیه می گردد:

شش بشر Vycor یکسان و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر که در هر کدام یک گرم پودر گرافیت با خلوص بالا، در آن ریخته شده است انتخاب و در بشر شماره یک، به تعداد ناخالصیهای موجود از هر کدام ۱ میلی لیتر و در بشر دوم ۲

(کوارتز) برخورد می کنند و پس از انکسار به پلاک حساس عکاسی می رسد، و خطوط طیفی عناصر مورد نظر ثبت می گردد.

حال هرچه مقدار ناخالصی از هر فلز بیشتر باشد خطوط مربوط به آن فلز تیره تر و سیاه تر است. پس از آماده کردن صفحه طیف نگار بوسیله دستگاه پردازشگر N.S.L (دستگاه ظهور و ثبوت) شدت خطوط طیفی را توسط دستگاهی بنام دانسیتومتر (N.S.L Reader) اندازه گیری می کنند (ص ۴).

جدول ۲: خطوط تجزیه و محدوده های غلظت مناسب.

عنصر	طول موج حساسترین خط طیفی (A)	حد شناسایی محدوده (ppm)
Fe	۳۰۲۰/۶۴	۱-۳
V	۳۱۸۵/۲	۱-۳
Cu	۳۲۷۲	۰/۵-۲
Ni	۳۲۱۴/۷۶	۱-۳
Zn	۳۳۲۵/۰۲	۴-۶
Cr	۳۰۱۴/۹۱	۴-۶
Al	۳۰۸۲/۱۶	۱-۳
Mg	۲۷۷۹/۸۳	۱-۲
Ca	۳۱۸۰/۵۲	۱-۳
Mn	۲۸۰۱/۰۶	۰/۵-۲

بر طبق جدول WavelengthTables از Harrison(G.R)

حال شدت خطوط طیفی بدست آمده را، با بررسی و مقایسه با استانداردهای موجود می توان مقادیر ناخالصی های فلزی را اندازه گیری و بدست آورد (۱۳ و ۱۲ و ۱۱ و ۱۰ و ۹). لازم به ذکر است که روش افزودن یک عنصر استاندارد داخلی St و بهره گیری از نسبت Fe/St یا نسبتهای مشابه از عناصر دیگر جهت رسم منحنی مربوطه، در افزایش دقت نتایج بی تأثیر بود. جدول (۲) بر طبق جدول Wavelength Tables از Harrison (GR) محدوده ای که دانسیته خطوط طیفی (Basic Sens) بین ۰/۱ تا ۱ می باشد را نشان می دهد.

نتایج

با گرفتن سه طیف از هر نمونه و تبدیل مقادیر بدست

(تقریباً ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) را همراه دارند بنابراین، در آنالیز نفت خام، به منظور تهیه پودرهای استاندارد، با استفاده از آنچه در یک روش قدیمی شرح داده شده است (۸)، به استفاده از روش استاندارد addition method نیازی نیست.

در این بررسی، جهت استفاده از پودر گرافیت به عنوان یک بافر طیف سنجی عملاً اثرات ماتریس ناچیز است.

روش انجام آزمایش ها

معمولاً در بین ده ناخالصی Fe, V, Cu, Ni, Cr, Zn, Al, Mg, Ca, Mn فقط شش مورد اول جزء ناخالصی های عمده نفت خام به حساب می آیند.

طبق یک موازنۀ جزئی ۱۰۰ میلی گرم گرافیت خالص بعنوان بافر و ۲۵ میلی گرم گوگرد خالص (جهت پایدار شدن فلزاتی که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد بخار می شوند و تبدیل آنها به سولفور فلز) را در یک بوته Vycor به حجم ۵۰ میلی لیتر ریخته و سپس ۰/۲ الی ۰/۵ گرم نفت (۱۰ الی ۲۰ قطره) شامل شش میکرو گرم در هر ناخالصی را به دقت توزین کرده، پس از اضافه کردن آن به بوته مذکور، مخلوط را خوب بهم زده و سپس مخلوط مذکور را روی یک صفحه داغ در زیر یک قیف یا فانل وارونه حرارت داده تا کاملاً خشک گردد، سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در یک کوره مافل (بی مشعل) به کک تبدیل می کنند.

وزن ماده باقیمانده پس از حرارت و سرد شدن ۱۰۰ میلی گرم است، آنرا کاملاً سائیده، سپس ۱۰ میلی گرم از (ته مانده گرافیت) کک حاصل برداشته طی ۱۰ ثانیه با استفاده از قوس ۱۰ آمپری D.C در دهانه الکترود گردنه دار (L3909) تبخیر می کنیم. در اثر عبور قوس که بیشتر بصورت گرمائی است، درجه حرارتی در حدود ۲۰۰۰ الی ۵۰۰۰ درجه سانتی گراد بین دو الکترود به وجود می آید. در این درجه حرارت، الکترونهای عناصر موجود در نمونه تحریک شده و از لایه های اولیه به لایه های بالاتر صعود می کنند، این الکترونهای تحریک شده در برگشت انرژی را که کسب کرده بودند بصورت اشعه، نورهای مربوط و مشخصه، به آن عناصر را نشر می کنند.

این نورهای نشر شده، پس از عبور از شکافی به ضخامت ۲۰ میکرون به منشوری با زاویه رأسی ۳۰ درجه

می نماید.

جدول ۳: تعیین مقادیر فلزات جزئی موجود در استانداردهای روغن و نمونه های نفت خام ایران (بر حسب ppm).

نمونه	Pb	V	As	Mn	Zn	Cu	Ni	Mg	Ca	Fe
SP ₁	1/1	—	0/8	0/8	—	1/1	0.9	1	—	—
SP ₂	1/9	—	1/9	1/8	—	2/2	1/8	1/8	—	—
SP _{2.5}	2/9	—	2/8	2/0	—	2/7	2/2	2/2	—	—
نمونه پرکار نیزه	2/9	21	2/0	2/2	2/8	2/1	0/2	0/0	1/2	<0/1
نمونه سینه	2/2	2/2	0/2	2/0	1/0	0/2	0/2	0/0	2/0	0/2
نمونه سینه سینه	2/1	20	0/2	2/2	1/2	2/0	0/2	0/2	2/2	0/2

در صورتیکه در طیف سنج اتمی برای اندازه گیری هر ناخالصی فلزی بایستی ابتدا از طریق روش شیمیایی (مرطوب) محلولی از ناخالصی را برای طیف سنجی اتمی آماده و سپس تک تک نمونه ها را در معرض شعله قرار داد و برای هر ناخالصی فلزی فیلتر خاص همان فلز را تعبیه و جایگزین نمود این امر خود باعث صرف وقت و هزینه های بیشتری خواهد شد. جالب اینجاست که نتایج بدست آمده از آزمایش با طیف سنج نوری، صحت نتایج روش طیف سنج قوسی را کاملاً تأیید می نماید.

بحث و نتیجه گیری

طبق مطالعات و نتایج حاصل میزان تجمع فلزات سنگین در نفتهای خام باعث سبک و سنگین نامیدن نفتهای در مناطق مختلف می گردد. نفتها هر چه سبکتر باشند مرغوب تر و ارزش آنها بیشتر است. در نفتهای سنگین تأثیر آلاینده های فلزی بر روی عملیات پالایش و فرآوری و اثر آنها بر روی مشخصه های محصولات نهایی باعث کاهش قیمت در بازار جهانی می گردد. همچنین نفتهای سنگین در موقع پالایش موجب خسارات جبران ناپذیر و هزینه های گزاف نیز بر پالایشگاهها خواهد شد. یکی از این فلزات که بسیار مورد توجه کارشناسان قرار دارد، فلز وانادیوم بوده که تأثیر منفی شدیدی بر روی

آمده به «ته مانده گرافیت» (از نسبت وزن نمونه برداشته شده به وزن خاکستر آن (یعنی ته مانده گرافیت)، نسبت تغليظ بدست می آید و سپس از نسبت مقدار ناخالصی فلزی بدست آمده به نسبت تغليظ، مقدار ناخالصی بر حسب p.p.m بدست خواهد آمد) برای اکثر ناخالصیها فلزی در نفتهای خام نمونه، یک تکرار پذیری بهتر از $\pm 10\%$ بدست آمد.

به منظور اطمینان از صحبت انجام بررسی از نتایج بدست آمده از استانداردهای آماده روغن SP₁ و SP₂ و SP_{2.5} که حاوی ناخالصی ۱ و ۲ و ۲/۵ p.p.m ۲/۵ هستند با شرایط فوق طیف سنجی شده سپس صفحه طیف نگار N.S.L (Reader) خوانده شد، و پس از تجزیه و تحلیل و مقایسه نتایج آزمایش با جوابهای استانداردهای روغن که شامل ۱ و ۲ و ۲/۵ p.p.m از هر فلز می باشند و با افزودن ترکیباتمعدنی فلزی خاص به روغنها خالص تهیه می شوند (این استانداردها را می توان از شرکت Cannon درستگاه چگالی سنج در ایالت State college واقع در پنسیلوانیا آمریکا دریافت نمود) برای اکثر ناخالصیها استانداردها فوق یک تکرار پذیری بهتر از $\pm 10\%$ تأیید گردید.

جدول (۳) مقادیر بدست آمده از نمونه ها و استانداردهای آماده SP₁ و SP₂ و SP_{2.5} را نشان می دهد.

کاربردهای طیف سنج قوسی

از این روش می توان در مورد تعیین ناخالصیها فلزی مواد خام، سوختها، روغن های روانساز، برشهای نفتی، خوراکهای کراکینگ کاتالیستی و محصولات مشابه، و دیگر مواد نظری آشامیدنی ها، مواد غذایی، موارد پزشکی و دارویی، اثر سرب بر کارگران چاپخانه و پمپ بنزین ها می توان استفاده نمود.

مزایای طیف سنج قوسی با روشهای دیگر

با مقایسه طیف سنج قوسی با طیف سنج جذب اتمی به لحاظ استفاده از یک طیف نگار بزرگ با قدرت تفکیک بالا و وسیع، تداخل خطوط طیفی کمتر بوده و این عدم تداخل خود یکی از فاکتورهای مهمی است که امکان تعیین همزمان حداقل ۱۰ ناخالصی یا بیشتر را فراهم

موجود نتایج بدست آمده در این پژوهه چنین است که متأسفانه نفت بعضی از مناطق ایران یکی از مجموعه نفتهایی است که دارای ناخالصیهای متنوع بوده و ناخالصی وانادیم نیز در آنها مشاهده گردید.

محصولات نهایی می گذارد و باعث افت قیمت در نفت می گردد، لذا این مسئله ما را بر این داشت که وجود فلزات سنگین در نفتهای خام ایران را اندازه‌گیری نمائیم، پس از تحقیق و اندازه‌گیری و مقایسه با استانداردهای

مراجع

- 1 - Pinta, M. (1971). *Spectrom'etre d' absorption Atomique*, Ch.11, Masson Cie, Edit, Paris.
- 2 - Karchmer, J. H. and Gunn, E. L. (1952). *Analyt. Chemistry*, Vol. 24, No. 1733.
- 3 - Gunn, E. L. and Powers, J. M. (1952). *Analyt. Chernistry*, Vol. 24, No. 742.
- 4 - Milner, O. I., Glass, J. R., Kirchner, J. P. and Yurick, A. N. (1952). *Analyt. Chemistry*, Vol. 24, No. 1728.
- 5 - Welcher, F. J. *Standard methods of Chemical Analysis*, Vol. 3, 1507 Van Nostrand, New York.
- 6 - Agazzi, E. J., Burtner, D. C., Crittendon, D. J. and Patterson, D. R. (1963). *Analyt. Chemistry*, Vol. 35, No. 332.
- 7 - Roza, J. T. and Zeeb, L. E. (1953). *Petroleum Processing*,
- 8 - Farhan, F. M. (1973). *Analysis*, Vol. 2, No. 49.
- 9 - Pinta, M. (1962). *Recherche et dosage des elements tracea*, Dunod, edit, Paris.
- 10 - Ahrens, L. H. and Taylor, S. R. (1961). *Spectrochemical Analysis*, P. 123, Addison – Wesley, Regding, Mass.
- 11 - Harvey, C. E. (1950). *Spectrochemical Procedures*, Chapt. 9, Published by A.R.L., California. U.S.A.
- 12 - *Methods for emission spectrochemica analysis*, (1964). 4th ed., P. 67, A.S.T.M., Philadelphia.
- 13 - Brode, W. R. (1958). *Chemical Spectroscopy*, 2nd ed., Chapt. 5, John Wiley, New York.
- 14 - Farhan, F. M. and Eyvani, J. (1979). *Agricultural - & Food Chemistry*, A.C.S, Vol. 27. No. 637.
- 15 - *Instrumentation for Elemental Analysis of Coll Ash Products*, (1998). Dr. M. Leroy jacobs, Denver Division, Wyoming Analytical laboratories, inc. Golden Colorado.
- 16 - *11th in Ternational Symposium on Trace Elementsin Man and Animals*, (2003). The American society of Nutritional sciences, J. Nutr. 133: 203 E-282 E.
- 17 - Dale, L.S; fardy, J. J. ; Batley, G. E (1984). "Characterization of trace elements in Australion oil shales." *Am. Chem. J.* Vol/Issue. 29, No. 3, PP. 187. National meeting of the American chemical society, 8 Apr., St. Louis, Mo, Use.
- 18 - *Modern Analytical Geochemistry*, Robin Gill, Addison Wesley, Longman Limited 1997.
- 19 - *Handbook of Silicate Rock Analysis*, potts, P. J. Blackie, London 1987.
- 20 - *Instrument Methods of Analysis*, Willard, Hobart Hord, D. Van Nostr and Co New York 1992.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Bausch & Lomb large littrow
- 2 - National Spectrographic Laboratories – Inc
- 3 - National Spectroscopic Powder