



SIRAF PETRO AZMA



شناسه ملی: ۱۴۰۰۷۵۷۰۳۷۹
شماره ثبت: ۶۴۴۵۱



استاندارد ملی ایران

۱۷۲۶۸

چاپ اول

اسفند ۱۳۹۲



جمهوری اسلامی ایران

Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization

INSO
17268
1st. Edition
Mar.2014

فراورده های نفتی - اندازه گیری بنزن ،
تولوئن ، اتیل بنزن ، پارا / متا - زایلن ، ارتو
زایلن ، آروماتیک های ۹ کربنه
و سنگین تر ، و کل ترکیبات آروماتیک در
بنزین نهایی به روش کروماتوگرافی گازی

**Petroleum products – Determination of
Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *p/m*-
Xylene, *o*-Xylene, C9 and Heavier
Aromatics, and Total
Aromatics in Finished Gasoline by Gas
Chromatography**

ICS:75.160.20

info@spazma.ir
www.spazma.ir
+98(51) 360 73629
+98(51) 360 64434



آدرس: مشهد، بلوار آزادی، آزادی ۲۷، ساختمان شماره ۱۸۳
No.183, Azadi 27th, Azadi Blvd, Mashhad, Iran



به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

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

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود. پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

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

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

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

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

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« فرآورده های نفتی - اندازه گیری بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، پارا / متا - زایلن ، ارتو - زایلن ، آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر ، و کل ترکیبات آروماتیک در بنزین نهایی به روش کروماتوگرافی گازی »

رئیس:

سمت و / یا نمایندگی

روحی ، زهرا
(فوق لیسانس شیمی تجزیه)

شرکت مترا

دبیر:

کیانفر ، سیما
(فوق لیسانس شیمی آلی)

اداره کل استاندارد استان تهران

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفباء)

ابراهیمی ، داود
(فوق لیسانس پتروشیمی)

شرکت نفت ایرانول

بابازاده ، فرشته
(فوق لیسانس تجزیه)

کارشناس استاندارد

برجیس ، آنیتا
(فوق لیسانس شیمی)

پالایشگاه نفت پارس

خانلر خانی ، عباس
(لیسانس شیمی)

پالایشگاه شهید تند گویان

رادی ، پانته آ
(لیسانس شیمی)

سازمان ملی استاندارد

صالحی ، مهدی
(فوق لیسانس شیمی)

پژوهشگاه نیرو

پژوهشکده شیمی و پتروشیمی استاندارد

قلی پور زنجانی ، نوشین
(دکتری مهندسی شیمی)

پژوهشگاه صنعت نفت

کریمی زند ، الهام
(فوق لیسانس شیمی فیزیک)

شرکت البرز تدبیرکاران

مسعودی ، هوشنگ
(لیسانس شیمی)

شرکت نفت ایرانول

منصور حسینی ، علیرضا
(فوق لیسانس شیمی)

اداره کل استاندارد استان تهران

مهران ، افسون
(لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	فهرست مندرجات
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف ودامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۳	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ اصول آزمون
۶	۵ دستگاه
۸	۶ مواد و/ یا واکنشگرها
۹	۷ آماده سازی ستون
۹	۸ نمونه برداری
۱۰	۹ آماده سازی دستگاه و استقرار شرایط
۱۳	۱۰ کالیبراسیون
۱۸	۱۱ آماده سازی ستون
۱۹	۱۲ روش آزمون
۲۱	۱۳ محاسبه و گزارش
۲۳	۱۴ دقت و اریبی

پیش گفتار

استاندارد " فرآورده های نفتی - اندازه گیری بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، پارا / متا-زایلین ، /رتو- زایلین ، آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر ، و کل ترکیبات آروماتیک در بنزین نهایی به روش کروماتوگرافی گازی " که پیش نویس در کمیسیون های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد تهیه و تدوین شد و در هزار و صد و سی و نهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد مورخ ۹۲/۱۱/۱۴ مورد تصویب قرار گرفته ، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ ، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود .

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

استاندارد ملی ایران شماره ۷۲۴۰ : سال ۱۳۸۲، بنزین - اندازه گیری آروماتیک ها روش کروماتوگرافی گازی، باطل و این استاندارد جایگزین آن می شود .

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

ASTM D 5580 :2007 ، Standard Test Method for Determination of Benzene , Toluene, Ethylbenzene, *p/m*- Xylene, *o*-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography

فراورده های نفتی - اندازه گیری بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، پارا / متا - زایلن ، ارتو- زایلن ، آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر ، و کل ترکیبات آروماتیک در بنزین نهایی به روش کروماتوگرافی گازی^۱

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

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد تعیین میزان بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، زایلن ، آروماتیک های ۹ کربنه یا سنگین تر و کل ترکیبات آروماتیک در بنزین نهایی موتور به روش اندازه گیری کروماتوگرافی گازی می باشد .

۱-۲ هیدروکربن های آروماتیکی بدون مزاحمت سایر هیدروکربن ها در بنزین نهایی جدا می شوند . هیدروکربن های غیرآروماتیکی با نقطه جوش بالاتر از نرمال - دودکان باعث ایجاد مزاحمت در اندازه گیری آروماتیک های ۹ کربنه یا سنگین تر می شود . در مورد آروماتیک های ۸ کربنه ، پارا - زایلن و متا - زایلن تا زمانی که اتیل بنزن و ارتو- زایلن جدا می گردند با هم شویش می شوند . آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر به عنوان یک گروه مجزا شناسایی می شوند .

۱-۳ این استاندارد مطابق جدول شماره یک برای اندازه گیری بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، زایلن ، آروماتیک های ۹ کربنه یا بیشتر و کل آروماتیک در بنزین نهایی موتور در غلظت های مختلف (برحسب درصد حجمی مایعات) به روش کروماتوگرافی گازی کاربرد دارد .

جدول ۱- مواد مورد اندازه گیری در این استاندارد

ردیف	نوع ماده	غلظت	کمیت
۱	بنزن	۰/۱ تا ۵	درصد حجمی
۲	تولوئن	۱ تا ۱۵	درصد حجمی
۳	آروماتیک های ۸ کربنه	۰/۵ تا ۱۰	درصد حجمی
۴	آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر	۵ تا ۳۰	درصد حجمی
۵	کل آروماتیک ها	۱۰ تا ۸۰	درصد حجمی

۱-۴ نتایج با دقت ۰/۰۱ درصد وزنی یا حجمی گزارش می شود .

۱-۵ بسیاری از الکل ها و اترهای معمول که برای کاهش نشر کربن مونوکساید و افزایش عدد اکتان به بنزین اضافه می شوند در آنالیز ترکیبات مورد اندازه گیری مزاحمتی ایجاد نمی کنند . اترها مثل متیل - ترشیو - بوتیل اتر (MTBE) ، اتیل ترشیو - بوتیل اتر (ETBE) ، ترشیو - آمیل متیل اتر (TAME) و دی ایزو پروپیل اتر (DIPE) همراه با هیدروکربن های غیر آروماتیکی از طریق شویش پیش ستون تخلیه می گردند . سایر ترکیبات اکسیژن دار نظیر متانول و اتانول قبل از بنزن و هیدروکربن های آروماتیکی شسته می شوند . همچنین ۱- متیل سیکلو پنتان ایجاد نمی کنند . متیل سیکلو پنتان در پیش ستون شویش شده و خارج می شود که با بنزن تداخل نداشته باشد .

۱-۶ مقادیر در واحد SI به عنوان استاندارد در نظر گرفته شده اند . مقادیر داخل پرانتز صرفاً جهت اطلاع می باشند .

۱-۷ برای غلظت بنزن و محتوای آروماتیک کل بنزین نهایی و به منظور کاهش واکنش ازن و سمیت گازهای اتومبیل و گازهای خروجی قوانین و مقررات محدود کننده ای در سال ۱۹۹۵ مقرر شده اند . در روش آزمون های اندازه گیری بنزن و محتوای آروماتیکی بنزین ضروری است که کیفیت محصول و قوانین سوخت جدید ارزیابی شود .

۱-۸ این روش آزمون می تواند برای بنزین هایی که محتوی ترکیبات اکسیژن دار (الکل ها و اترها) به عنوان افزودنی هستند مورد استفاده قرار گیرد . مشخص شده است که در این روش آزمون ترکیبات اکسیژن دار رایج موجود در بنزین نهایی مزاحمتی در شناسایی بنزن و سایر آروماتیک ها ایجاد نمی کنند .

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آنها ارجاع داده شده است . بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می شود . در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد ، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست . در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آنها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه های بعدی آن ها مورد نظر است .

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است :

۲-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷ : سال ۱۳۸۱، فراورده های نفتی - اندازه گیری چگالی ، چگالی نسبی (وزن مخصوص) ، یا گرانش آ-پی -آی نفت خام و فراورده های نفتی بوسیله چگالی سنج - روش آزمون .

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ : سال ۱۳۸۸، روش های نمونه برداری دستی از مواد و فرآوردهای نفتی

۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲ : سال ۱۳۸۶، تعیین چگالی و چگالی نسبی مایعات با استفاده از چگالی سنج با نمایشگر عددی- روش آزمون .

2 - 4 ASTM E355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships.

2 - 5 ASTM D4307 Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards .

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می رود :

۱-۳

آروماتیک^۱

هر ترکیب آلی شامل حداقل یک حلقه بنزن ؛

۲-۳

اتصال حجم کم^۲

اتصال ویژه برای وصل کردن دو لوله باریک ، با قطر خارجی $1/6$ mm ($0/06$ in) و کوچکتر که گاهی به عنوان حجم مرده صفر به آن اشاره می شود .

۳-۳

لوله باریک^۳

لوله ای که برای انتقال ترکیبات قبل یا بعد از جداسازی استفاده می شود . معمولا قطر داخلی آن mm $0/5$ ($0/02$ in) یا کمتر است .

۴-۳

نسبت تقسیم^۴

1 - Aromatic
2 - Low-volume connector
3 - Narrow bore tubing
4 - Split ratio

در کروماتوگرافی گازی با ستون موئینه ، نسبت کل جریان گاز حامل به ورودی نمونه بر جریان گاز حامل در ستون موئینه که توسط معادله (۱) بیان می شود :

$$\text{نسبت تقسیم} = \frac{S+C}{C} \quad (1)$$

که در آن :

S سرعت جریان خروجی تقسیم کننده ؛

C سرعت جریان خروجی ستون .

۵-۳

۱،۲،۳-تریس-۲-سیانو اتوکسی پروپان (TCEP)^۱

فاز مایع قطبی کروماتوگرافی گازی است .

۶-۳

لوله های باز با دیواره پوشش داده شده (WCOT)^۲

نوعی از ستون های موئینه هستند که با نشاندن لایه نازکی از فاز ساکن روی دیواره داخلی ستون موئینه تهیه می شوند .

۴ اصول آزمون

۴-۱ یک سیستم کروماتوگرافی دو ستونه مجهز به شیر تعویض ستون و آشکارساز یونیزاسیون شعله ای^۳ مورد استفاده قرار می گیرد . حجم تجدید پذیری از نمونه شامل مقدار مناسبی از استاندارد داخلی مانند ۲- هگزانون به پیش ستون حاوی فاز مایع قطبی (TCEP) تزریق می شود . ترکیبات ۹ کربنه و سبک تر غیر آروماتیک با شویش از پیش ستون وارد محیط می شوند . یک آشکارساز هدایت گرمایی می تواند برای پایش این جداسازی استفاده شود . در پیش ستون TCEP قبل از شویش بنزن شیر تعویض باز^۴ تا جریان از پیش ستون به سمت ستون اصلی باشد و مقدار باقیمانده نمونه وارد ستون دوم که حاوی فاز مایع غیر قطبی (WCOT) است می گردد . بنزن ، تولوئن و استاندارد داخلی برحسب نقطه جوششان، شویش می شوند و با آشکارساز یونیزاسیون شعله ای شناسایی می شوند . بلافاصله بعد از شویش استاندارد داخلی ، جریان از طریق ستون WCOT غیر قطبی برای راندن باقیمانده نمونه (آروماتیک های ۸ کربنه و سنگین تر ترکیبات غیر آروماتیک ۱۰ کربنه و سنگین تر) از ستون به سمت آشکارساز یونیزاسیون شعله ای معکوس می شود .

1 - 1,2,3-tris-2-cyanoethoxypropane

2 - Wall-coated open tubular

3- Flame Ionization Detector

4 - Backflush

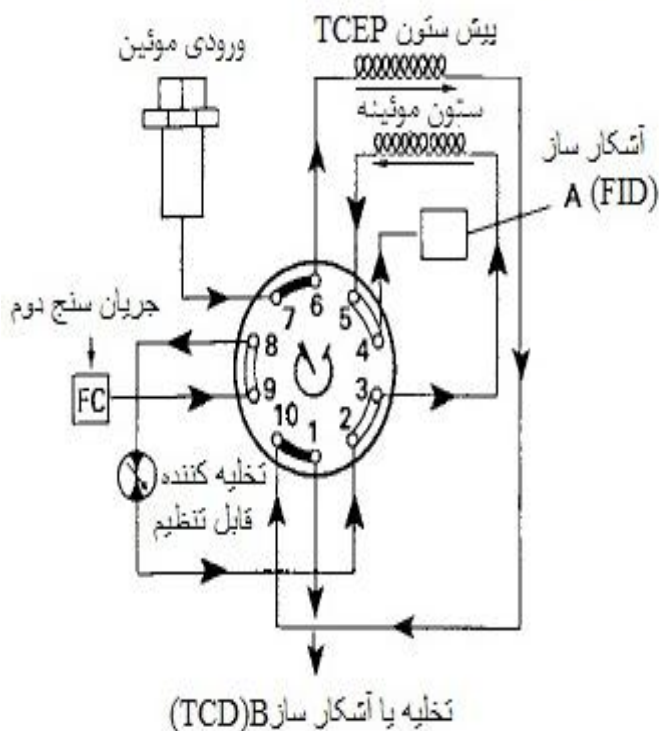
یادآوری - backflush یعنی هنگامی که جریان به سمت ستون اصلی است (اصطلاحاً شیر باز است) و reset یعنی هنگامی که جریان به سمت پیش ستون است (اصطلاحاً شیر در حالت بسته است).

۲-۴ مجدداً به منظور شویش ترکیبات غیر آروماتیک ۱۲ کربنه و سبک تر ، بنزن و تولوئن از پیش ستون قطبی ، شیر تعویض را باز می کنیم . یک آشکارساز هدایت گرمایی^۱ می تواند به منظور پایش این جداسازی استفاده شود . در پیش ستون TCEP قبل از شویش اتیل بنزن ، شیر را در حالت باز قرار داده تا آروماتیک های باقیمانده مستقیماً وارد ستون WCOT گردند . استاندارد داخلی و ترکیبات آروماتیک ۸ کربنه بر حسب نقطه جوششان شویش می شوند و به وسیله آشکارساز یونیزاسیون شعله ای شناسایی می گردند . بلافاصله بعد از شویش /رتو- زایلن از ستون WCOT غیر قطبی مجدداً شیر را در حالت باز قرار می دهیم تا آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر به سمت آشکارساز یونیزاسیون شعله ای رانده شوند .

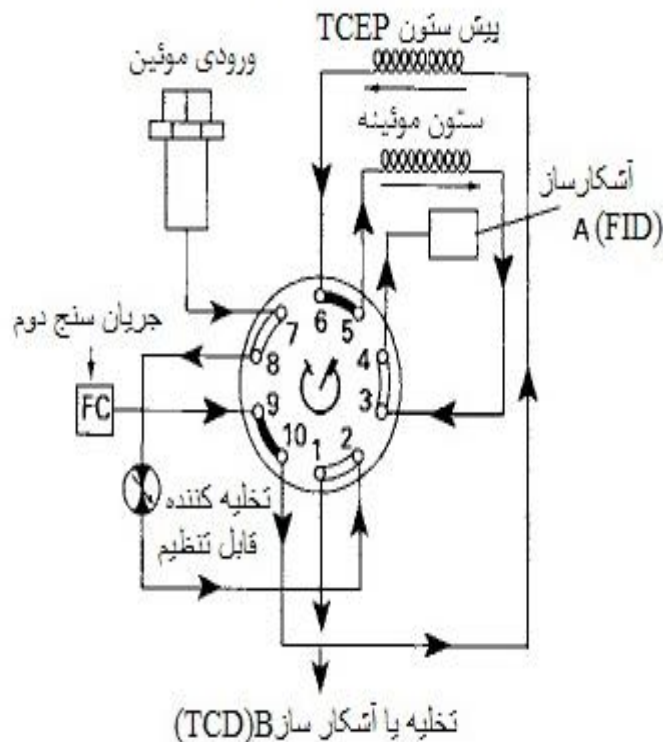
۳-۴ از اولین آنالیز ، مساحت پیک بنزن ، تولوئن و استاندارد داخلی (۲- هگزانون) اندازه گیری و ثبت می شود . مساحت زیر پیک برای اتیل بنزن ، پارا / متا زایلن ، /رتو- زایلن و آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر و استاندارد داخلی در آنالیز دوم اندازه گیری و ثبت می شود . پیک ناشی از تخلیه ستون WCOT هنگام شستشو در آنالیز دوم تنها شامل آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر است .

۴-۴ برای محاسبه میزان آروماتیک های موجود با استفاده از روش استاندارد داخلی ، از پاسخ آشکارساز یونیزاسیون شعله ای که متناسب با غلظت هر ترکیب است ، استفاده می شود .

شیر در حالت بسته (موقعیت اولیه)



شیر در حالت باز (تخلیه معکوس)



شکل ۱- شمائی از شیر مورد استفاده در اندازه گیری ، آروماتیکها در بنزین

۵ دستگاه

۵-۱ سیستم کروماتوگرافی - برای مشاهده طراحی و تعاریف مخصوص به استاندارد ASTM E355 و شکل ۱، شمائی از شیر مراجعه شود .

۵-۱-۱ کروماتوگرافی گازی (GC) ، که قادر به انجام عملیات مطابق شرایط داده شده در جدول ۲ و دارای سیستم تعویض ستون و تخلیه مطابق شکل ۱ باشد . فشار گاز حامل و ابزار کنترل کننده سرعت جریان بایستی زمانی که

فشار سر ستون و سرعت جریان پائین است توانایی کنترل دقیق شرایط را داشته باشند .

۵-۱-۲ سیستم تزریق نمونه - قادر به تزریق نمونه به ورودی کروماتوگرافی گازی باشد . سرنگ های میکرولیتری و تزریق کننده های سرنگی اتوماتیک با موفقیت استفاده شده اند .

۵-۱-۳ سیستم ورودی (از نوع تقسیمی) - برای بدست آوردن کروماتوگراف واقعی نمونه بایستی در محدوده مورد نیاز برای کارایی بهینه ستون و پاسخ خطی آشکارساز از تزریق تقسیمی استفاده شود .

۵-۱-۳-۱ برخی از دستگاه های کروماتوگرافی گازی مجهز به سیستم تزریق روی ستون و نمونه گیر های خودکار با توانایی تزریق حجم های زیر میکرولیتر می باشد . چنین سیستم هایی می توانند به صورت آماده استفاده شوند که کارایی ستون و خطی بودن پاسخ آشکارساز با سیستم های دارای انژکتور تقسیمی قابل قیاس است .

جدول ۲ - متغیرهای عملیاتی کروماتوگرافی

دما	
۲۰۰ °C	دریچه تزریق (تزریق کننده تقسیمی)
۲۵۰ °C	FID (آشکارساز A)
۲۰۰ °C	TCD (آشکارساز B)
	ستون موئینه غیر قطبی (WCOT)
۶۰ °C (۶ min)	دمای اولیه
۲ °C/ min	سرعت برنامه
۱۱۵ °C	دمای نهایی (تا زمانی که تمام نمونه خارج شوند در این دما نگه داشته شود .)
۶۰ °C یا دمای مشابه ستون غیر قطبی موئینه WCOT، اگر ستون های TCPE/WCOT در منطقه گرمایی یکسان قرار می گیرند .	پیش ستون قطبی TCEP) دمایی که بایستی قبل از تخلیه T1 و T2 در آن ثابت باقی بماند و از ماکزیمم دمای عملیاتی بیشتر نشود .
>۱۱۵ °C یا دمای مشابه ستون غیر قطبی موئینه WCOT چنانچه شیر و ستون WCOT در منطقه گرمایی یکسان قرار می گیرند .	شیر

جریان ها و شرایط	
گاز حامل	هلیوم
جریان در پیش ستون TCEP (انژکتور تقسیمی)	۱۰ ml/min
جریان در ستون موئینه WCOT (جریان کمکی)	۱۰ ml/min
جریان خروجی دریچه تقسیمی	۱۰۰ ml/min
گازهای آشکارساز	در صورت لزوم
نسبت تقسیم	۱۱:۱
مقدار نمونه	۱ µl

۴-۱-۵ آشکار ساز - آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (آشکارساز A) برای اندازه گیری کمی ترکیبات شسته شده از ستون WCOT استفاده می شود. آشکارساز یونیزاسیون شعله ای استفاده شده به عنوان آشکارساز A بایستی حساسیت و پایداری کافی برای شناسایی ۰/۰۱ درصد حجمی یک ترکیب آروماتیک را داشته باشد.

۱-۴-۱-۵ توصیه می شود که یک آشکارساز هدایت گرمایی (آشکارساز B) بر روی خروجی پیش ستون TCEP نصب شود که کار تنظیم زمان های باز و بسته شدن شیر را تسهیل می کند و برای پایش جداسازی پیش ستون قطبی TCEP مفید می باشد.

۵-۱-۵ شیر تعویض و تخلیه - بایستی در ناحیه گرمایی با دمای کنترل شده نصب شود و قادر به انجام موارد ذکر شده در قسمت ۹ باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است. شیر بایستی با حجم داخلی کم طراحی شود و نبایستی باعث بدتر شدن تفکیک پذیری کروماتوگرافی گردد.

۱-۵-۱-۵ یک شیر ده راهه با اتصالات دارای قطر خارجی ۱/۶ mm (۰/۰۶ in) برای این روش آزمون پیشنهاد می شود. چنانچه از ستونی با قطر داخلی ۰/۳۲ mm یا کوچکتر استفاده شد بایستی از شیری با اتصالات دارای قطر خارجی ۰/۸ mm (۰/۰۳ in) استفاده شود.

۲-۵-۱-۵ برخی دستگاه های کروماتوگرافی گازی مجهز به یک آون کمکی هستند که می تواند همراه با شیر استفاده شود. در چنین ساختاری، شیر برای جلوگیری از میعان نمونه و پهن شدن پیک ها می تواند در دمایی بالاتر از ستون قطبی یا غیر قطبی نگه داشته شود. ستون ها در آون اصلی قرار گرفته اند و دما می تواند برای تفکیک بهینه آروماتیکی تنظیم شود.

۳-۵-۱-۵ یک شیر تعویض خودکار^۱ برای اطمینان از تکرارپذیر بودن زمان های تغییر جهت شیر^۲، پیشنهاد می گردد.

1- Automatic valve switching device
2- Repeatable switching times

۲-۵ سیستم اکتساب داده ها

۱-۲-۵ کامپیوتر یا انتگرال گیر^۱، با قابلیت ارائه زمان واقعی گرافیکی و ارائه دیجیتالی داده ها کروماتوگرافیکی برای استفاده پیشنهاد می شود. مساحت پیک ها و زمان های بازداری می تواند به وسیله کامپیوتر یا انتگرال گیر الکترونیکی اندازه گیری شود.

۱-۱-۲-۵ پیشنهاد می شود که این ابزار قابلیت اجرای کالیبراسیون های از نوع استاندارد داخلی چند غلظتی را داشته باشد و بتواند ضریب همبستگی (r^2) و معادله خطی حداقل مربعات را برای هر یک از مجموعه داده های کالیبراسیون مطابق بند ۱۰-۴ محاسبه کند.

۳-۵ ستون های کروماتوگرافی (دو ستون استفاده می شود)

۱-۳-۵ پیش ستون قطبی- برای پیش جداسازی آروماتیک ها از هیدرو کربن های غیر آروماتیکی در گستره نقطه جوش یکسان استفاده می شود. هر ستونی با کارایی کروماتوگرافیکی و گزینش پذیری برابر یا بهتر می تواند مطابق بند ۱-۱-۳-۵ استفاده شود.

۱-۱-۳-۵ ستون TCEP پر شده میکرو - ۵۶۰ mm (۲۲ in) با قطر خارجی ۱/۶ mm (۱/۱۶ in) و قطر داخلی ۰/۷۶ mm (۰/۰۳ in) از جنس لوله فولادی ضد زنگ که با ۰/۱۴ gr تا ۰/۱۵ gr TCEP ۲۰ درصد (جرمی / جرمی)، پوشش داده شده بر روی کروموزورب^۲ P(AW) با مش ۸۰/۱۰۰ پر شده است. این ستون در مطالعه اشتراکی برای ارائه دقت و خطای داده ها در بخش ۱۴ استفاده شده است.

۲-۳-۵ ستون غیر قطبی (تجزیه ای) - هر ستون با کارایی کروماتوگرافیکی و گزینش پذیری معادل یا بهتر می تواند مطابق بند ۱-۲-۳-۵ استفاده شود.

۱-۲-۳-۵ ستون متیل سیلیکون WCOT - ستون سیلیکای جوش خورده^۳ با طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۵۳ mm با لایه ای به ضخامت ۵/۰ mm از متیل سیلوکسان که دارای پیوند عرضی می باشد.

۶ مواد و / یا واکنشگرها

۱-۶ گاز حامل^۴ - متناسب با نوع آشکارساز مورد استفاده، هلیوم با موفقیت به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفته است. حداقل خلوص گاز حامل مورد استفاده بایستی ۹۹/۹۵ درصد مولی باشد. برای جداکردن مقادیر ناچیز اکسیژن ممکن است خلوص بیشتری مورد نیاز باشد. هشدار- هلیوم به صورت گاز فشرده تحت فشار بالا عرضه می شود.

3- Integraton
1 - Chromosorb
2 - Fused silica
3 - Carrier gas

۲-۶ متیلن کلراید - با خلوص بالا ، عاری از باقیمانده های غیر فرار برای آماده سازی ستون استفاده می شود .

هشدار - مضر برای زمانی که در غلظت های بالا مصرف و استنشاق می شود .

۳-۶ ۴،۲،۲- تری متیل پنتان (ایزو اکتان) - با خلوص بالا به عنوان حلال در آماده سازی محلول کالیبراسیون استفاده می شود .

هشدار - ایزواکتان اشتعال پذیر است و در زمان استفاده و استنشاق می تواند مضر و کشنده باشد .

۴-۶ استانداردهای کالیبراسیون و شناسایی - برای تمام ترکیبات مورد تجزیه و استاندارد های داخلی ضروری است . استانداردها برای شناسایی زمان های بازداری و همچنین برای کالیبراسیون در اندازه گیری های کمی مورد استفاده قرار می گیرند . این مواد بایستی با خلوص مشخص و عاری از ترکیبات مورد شناسایی باشند .

هشدار - این مواد اشتعال پذیرند و زمان استفاده یا استنشاق می توانند مضر یا کشنده باشند .

۷ آماده سازی ستون

۱-۷ پرکردن ستون TCEP- از هر روش مناسبی که بتواند ستونی با قابلیت بازداری آروماتیک ها از ترکیبات غیر آروماتیک با گستره نقطه جوش یکسان در نمونه بنزین را ایجاد کند ، استفاده کنید . روش زیر با موفقیت استفاده شده است .

۲-۱-۷ ۱۰ gr از TCEP را در ۱۰۰ mL متیلن کلراید کاملاً حل کنید . سپس ۴۰ gr کروموزورب P(AW) با مش ۱۰۰/۸۰ به محلول اضافه کنید . به سرعت این محلول را به یک ظرف خشک کن زیر هود درب دار بدون اینکه چیزی از پرکننده های باقی مانده روی دیواره ظرف را بزدایید . آهسته و مداوم پرکننده ها را هم بزنید تا زمانی که تمام حلال تبخیر شود . این پرکننده های ستون می توانند فوراً برای آماده سازی ستون TCEP استفاده شود .

۲-۷ ستون TCEP پر شده میکرو:

۱-۲-۷ لوله از جنس فولاد ضد زنگ با طول ۵۶۰ mm (۲۲ in) ، قطر خارجی ۱/۶ mm (۱/۶ in) و قطر داخلی

۰/۷۶ mm (۰/۳۰ in) را با متانول شستشو دهید و با نیتروژن فشرده خشک کنید .

۲-۲-۷ تعداد ۶ تا ۱۲ رشته سیم نقره اندود ، یک صفحه با مش کوچک یا میله از جنس فولاد ضد زنگ را داخل یک انتهای لوله قرار دهید . به آرامی ۰/۱۴ gr تا ۰/۱۵ gr مواد پرکننده به ستون اضافه کنید و به آرامی تکان دهید تا پر کننده ها کاملاً داخل ستون انباشته شود (به طوریکه هیچ فضای خالی در ستون باقی نماند) ، سیم نقره اندود صفحه مش یا میله را در انتهای دیگر لوله قرار دهید تا از ریختن مواد پر کننده

جلوگیری کند. زمانی که رشته های سیم برای نگه داری مواد پر کننده داخل ستون استفاده می شود به اندازه 6/0 mm (0/25 in) فضای خالی در بالای ستون ایجاد کنید.

۷-۳ ستون متیل سیلیکون WCOT - پیشنهاد می شود که ستون مستقیماً از یک تولید کننده مناسب ستون موئینه خریداری شود. (به بند ۵-۳-۲-۱ مراجعه شود).

۸ نمونه برداری

۸-۱ بایستی اطمینان حاصل گردد که نمونه، نماینده منبع سوختی که از آن نمونه برداری شده است، می باشد. برای آگاهی بیشتر به استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ یا معادل آن برای زمانی که نمونه از منبع ذخیره یا خط لوله برداشته می شود مراجعه گردد.

۸-۲ برای به حداقل رساندن تبخیر هیدروکربن های سبک از نمونه بنزین مورد آزمایش این مراحل بایستی به طور مناسب انجام پذیرد. پس از دریافت نمونه در آزمایشگاه قبل و بعد از اینکه نمونه برداری جهت آزمون^۱ انجام شود، آن را تا دمای ۰°C تا ۵°C (۳۲°F تا ۴۰°F) در ظرف اصلی خود سرد کنید.

۸-۳ در صورت لزوم نمونه سرد شده را به یک ظرف آب بندی در برابر خروج بخار منتقل کنید و در دمای ۰°C تا ۵°C (۳۲°F تا ۴۰°F) تا زمان نیاز برای تجزیه (آزمون)^۲ ذخیره کنید.

۹ آماده سازی دستگاه و استقرار شرایط

۹-۱ سوار کردن - ستون WCOT و TCEP را به سیستم شیر (شکل ۱) با استفاده از اتصالات کم حجم و لوله های باریک متصل کنید. بسیار اهمیت دارد که حجم سیستم کروماتوگرافیک که در برخورد با نمونه قرار می گیرد به حداقل برسد در غیر اینصورت پهن شدگی پیک ها اتفاق خواهد افتاد.

۹-۲ شرایط عملیاتی اولیه - شرایط عملکرد دستگاه را در ابتدا حدوداً مطابق شرایط جدول ۲ تنظیم کنید، ولی آشکارساز را روشن نکنید. سیستم را قبل از اقدامات بیشتر از لحاظ نشتی چک کنید.

۹-۲-۱ اگر ستون های قطبی و غیرقطبی مختلفی یا ستون های موئینه WCOT با قطر داخلی کوچکتر با ضخامت لایه متفاوت یا هر دو استفاده می شود بایستی دماها و جریان های بهینه دیگری مورد استفاده قرار گیرد.

۹-۲-۲ شرایط مندرج در جدول ۲ برای ستون های شرح داده شده در بند ۵-۳ مناسب هستند. اگر ستون WCOT با ضخامت لایه متفاوت استفاده می شود شرایط انتخاب شده برای تجزیه بایستی به حد کفایت تولوئن را از استاندارد داخلی (در تجزیه اول) و اتیل بنزن و زایلن را (در تجزیه دوم) جدا کند.

۹-۳ تنظیمات سرعت جریان (گاز حامل)

1 - Sub-sampling
2 - Analysis

۹-۳-۱ یک ابزار اندازه گیری جریان را به خروجی پیش ستون (یا آشکار ساز B) با شیری در حالت بسته^۱ نصب کنید . و فشار محل تزریق^۲ ستون موئینه را (شکل ۱) برای رسیدن به سرعت جریان حدودا ۱۰/۰ mL/min (۱۷ psi تا ۲۰ psi) تنظیم کنید . جریان سنج های حباب صابون برای این کار مناسبند . این وسیله جریان را در پیش ستون قطبی نشان می دهد .

یادآوری- در این قسمت کلمه حدودا به این معناست که ، تا حد امکان از نزدیکترین مقدار به جریان های ستون اشاره شده استفاده شود ، این عمل به منظور آن است که سیستم با بهترین عملکرد شروع به کار کند .

۹-۳-۲ یک ابزار اندازه گیری جریان در خروجی تزریق کننده تقسیمی نصب کنید و جریان را به وسیله کنترل کننده جریان در خروجی تقسیم کننده^۳ تنظیم کنید تا سرعت جریان حدودا به ۱۰۰ mL/min برسد . در صورت لزوم جریان خروجی ستون را که در بند ۹-۳-۱ تنظیم کردید دوباره چک و تنظیم کنید . نسبت تقسیم بایستی تقریبا ۱۱ به ۱ باشد . (به یادآوری بند ۹-۳-۱ مراجعه شود.)

۹-۳-۳ شیر را در موقعیت باز قرار دهید و متغیرهای محدودکننده^۴ را برای رسیدن به جریان تنظیم شده خروجی پیش ستون در بند ۹-۳-۱ تنظیم کنید . ضروری است که تغییرات جریان در حین تعویض شیر حداقل شود .

۹-۳-۴ شیر را در موقعیت بسته قرار دهید و کنترل کننده جریان کمکی را برای رسیدن به جریان حدودا ۱۰ mL/min در خروجی آشکار ساز A (FID) تنظیم کنید . (به یادآوری بند ۹-۳-۱ مراجعه شود.)

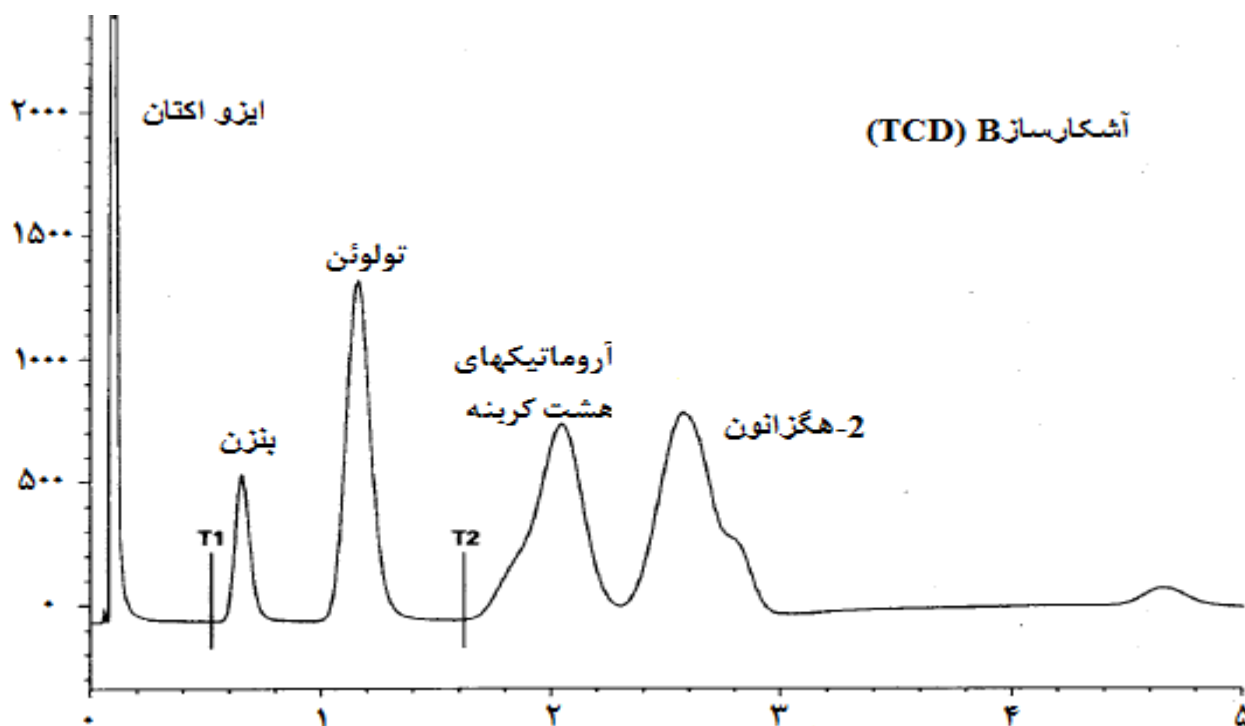
۹-۴ تنظیم آشکار ساز- بسته به نوع ابزار مورد استفاده هیدروژن ، هوا و جریان گاز کمکی را برای آشکار ساز یونیزاسیون شعله ای تنظیم کرده و شعله را روشن کنید . اگر آشکار ساز هدایت گرمایی (آشکار ساز B) استفاده می شود برای کنترل خروجی شیر در موقعیت بسته ، جریان مرجع را تنظیم و آشکار ساز را روشن کنید .

۹-۵ زمان های باز و بسته شدن شیر

۹-۵-۱ زمان های باز و بسته شدن شیر برای هر سیستم ستونی ، کمی متفاوت خواهد بود و بایستی همانگونه که در بند ۹-۵-۱-۱ ، ۹-۵-۱-۲ و ۹-۵-۱-۳ شرح داده شده تنظیم شود . در زمان شروع سیستم کامپیوتر یا انتگرال گیر ، زمان سنج شیر بایستی با زمان تزریق برای دقت تکرار پذیری زمان تخلیه هماهنگ باشد . این روش فرض می کند که یک آشکار ساز هدایت گرمایی بر روی خروجی پیش ستون به عنوان آشکار ساز B نصب شده است . (به بند ۹-۵-۱-۴ مراجعه کنید) اگر آشکار ساز در دسترس نباشد ، زمان های مناسب باز شدن شیر T1 و T2 بایستی به صورت تجربی مشخص شود . اگر زمان های باز شدن T1 و T2 به درستی تنظیم نشوند . (تعویض بسیار دیر صورت پذیرد) ممکن است که قسمتی از پیک های بنزن و اتیل بنزن از بین برود .

- 3 - Reset
- 2 - Injection
- 5 - Ssplit
- 6 - Restrictor

۹-۵-۱-۱ شیر را ببندید (ورودی جریان) و $1/0 \mu\text{l}$ از مخلوط حاوی حدود ۵ درصد از هر یک از ترکیبات بنزن، اتیل بنزن، ارتو-زایلن و ۲-هگزانون در /یزو-اکتان را تزریق کنید. این مخلوط برای تنظیم زمان چرخش شیر استفاده می شود. بنابراین نیازی به غلظت دقیق نمی باشد. مخلوط کالیبراسیون می تواند به عنوان جایگزین برای این منظور استفاده شود. زمان بازداری برای هر یک از ترکیبات بنزن و اتیل بنزن در شروع شویس که با آشکارساز B مشخص می شوند را به ثانیه اندازه گیری کنید. ۶ ثانیه از هر یک از این زمان ها کسر کرده و به ترتیب آنها را زمان های باز شدن T1 و T2 بنامید. زمان صحیح برای T1 و T2 دقیقاً از شویس بنزن و اتیل بنزن از پیش ستون TCEP بدست می آید.



شکل ۲- تعیین زمان های T1 و T2 پیش ستون

یادآوری- شکل ۲ یک نمونه کروماتوگرام است که شویس یک مخلوط کالیبراسیون را از پیش ستون قطبی با استفاده از دستورالعمل شرح داده شده در بند ۹-۵-۱-۱ را نشان می دهد. زمان های T1 و T2 بر روی کروماتوگرام مشخص می شود. زمان های T1 و T2 بایستی برای هر سیستم کروماتوگرافیکی بهینه شود.

۹-۵-۱-۲ مخلوط کالیبراسیون را دوباره تزریق کنید و شیر را برای تخلیه در زمان T1 بچرخانید. زمانی که پیک استاندارد داخلی (۲-هگزانون) به خط پایه^۱ برگشت، شیر را برای رسیدن به حالت اولیه (جریان رو به جلو) به عقب برگردانید. این زمان را T3 بنامید.

۹-۵-۱-۳ مخلوط کالیبراسیون را دوباره تزریق کنید و در زمان T2 تخلیه کنید. زمانی که پیک /رتو - زایلن به خط پایه برگشت، پیچ شیر را برای تنظیم مجدد (جریان رو به جلو) به عقب برگردانید. این زمان را T4 بنامید.

۹-۶ کنترل گزینش پذیری پیش ستون قطبی

۹-۶-۱ گزینش پذیری پیش ستون قطبی برای اندازه گیری صحیح آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر بدون مزاحمت غیر آروماتیک ها، بسیار ضروری است. گزینش پذیری بایستی تأیید شود به طوری که برای دومین تجزیه، زمان تخلیه T2 به گونه ای تنظیم شده باشد که تا زمانی که هنوز آروماتیک های سنگین تر در پیش ستون قطبی هستند، تمام هیدرو کربن های غیر آروماتیک ۱۲ کربنه و سبک تر خارج شوند. آزمون زیر می تواند برای تأیید کارایی پیش ستون استفاده شود.

۹-۶-۱-۱ مخلوطی حاوی حدوداً ۱/۵ درصد، نرمال - دودکان در ۲،۲،۴- تری متیل پنتان (ایزو اکتان) تهیه کنید. نرمال- دودکان برای نشان دادن هیدرو کربن های غیر آروماتیک با نقطه جوش بالا در بنزین استفاده می شود.

۱/۰ µl از مخلوط را تحت شرایط مشخص شده در بند ۹-۲ تا ۹-۵ تزریق کنید و شیر را در زمان T2 (باز) و زمان T4 (بسته) قرار دهید. سیگنال ها را از هر دو آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (آشکار ساز A) و آشکارساز هدایت گرمایی (آشکار ساز B) ثبت کنید. مطمئن شوید که نرمال- دودکان قبل از زمان تخلیه T2 به طور کامل از پیش ستون قطبی شسته شود. زمانی که آشکار ساز هدایت گرمایی (آشکار ساز B) را کنترل می کنید. پیک نرمال- دودکان بایستی قبل از زمان تخلیه T2 به خط پایه برسد در غیر این صورت بخشی از پیک نرمال- دودکان به ستون WCOT غیر قطبی تخلیه خواهد شد و توسط آشکار ساز یونیزاسیون شعله ای بعد از زمان برگشت شیر به حالت اولیه یعنی T4 شناسایی خواهد شد. اگر یک آشکار ساز هدایت گرمایی بر روی خروجی پیش ستون قابل دسترسی نبود کروماتوگرام بدست آمده به وسیله آشکار ساز یونیزاسیون شعله ای می تواند برای تأیید اینکه تمام نرمال- دودکان خارج شده مورد استفاده قرار بگیرد. این کروماتوگرام نبایستی پاسخ قابل توجهی از نرمال- دودکان بعد از زمان برگشت شیر به حالت اولیه یعنی T4 نشان دهد.

۹-۶-۱-۲ اگر تمام پیک های نرمال- دودکان به طور کامل از پیش ستون قطبی خارج نشده باشد همانطور که توسط آشکار ساز هدایت گرمایی و یونیزاسیون شعله ای اندازه گیری شد پارامترهای دستگاه و زمان تخلیه شیر (۹-۵) را مجدداً کنترل کنید یا پیش ستون قطبی را تعویض کنید. اگر شیر در یک ناحیه حرارتی مجاز با شرایط دمایی ثابت قرار داشت ممکن است لازم شود تا برای جلوگیری از جذب مقادیر کم نرمال- دودکان بر روی سطح لوله انتقال یا قسمت چرخان^۱ داخلی شیر از یک دمای بالاتر استفاده شود.

۱۰ کالیبراسیون

۱۰-۱ تهیه نمونه های کالیبراسیون - استانداردهای کالیبراسیون چندترکیبی از بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، /رتو- زایلن و ۴،۲،۱- تری متیل بنزن در غلظت جرمی مورد نظر مطابق استاندارد ASTM D4307 تهیه کنید . /رتو- زایلن برای نشان دادن هر سه نوع زایلن ها و همچنین ۴،۲،۱- تری متیل بنزن برای آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر استفاده می شود به کار می رود . برای هر ترکیب آروماتیک حداقل پنج نقطه کالیبراسیون استفاده می شود و اطمینان حاصل شود ، که غلظت هر ترکیب آروماتیکی در محدوده غلظتی کالیبراسیون آن قرار دارد . برای راحتی ، می توان از حجم معینی ترکیبات کالیبراسیون استفاده و جرم آن را محاسبه نمود . به عنوان مثال برای بنزن غلظت های کالیبراسیون ۰/۱ درصد حجمی ، ۰/۵ درصد حجمی ، ۱/۰ درصد حجمی ، ۲/۰ درصد حجمی و ۵ درصد حجمی و برای تولوئن ۱/۰ درصد حجمی ، ۲/۵ درصد حجمی ، ۵/۰ درصد حجمی ، ۱۰/۰ درصد حجمی و ۱۵/۰ درصد حجمی و برای اتیل بنزن ، /رتو- زایلن و ۴،۲،۱- تری متیل بنزن ۰/۵ درصد حجمی ، ۱/۰ درصد حجمی ، ۲/۵ درصد حجمی ، ۵/۰ درصد حجمی ، ۱۰/۰ درصد حجمی می تواند استفاده شود . دانسیته های نسبی ذکر شده در جدول ۲ را می توان ، به عنوان راهنمایی برای تعیین جرم مناسب ترکیبات آروماتیک که بایستی برای رسیدن به غلظت درصد حجمی مورد نظر به کار روند ، استفاده کرد .

۱۰-۲ قبل از تهیه استانداردها ، خلوص آروماتیک ها را با GC تعیین کنید و ناخالصی ها را (به کمک ضریب تصحیح) تصحیح کنید . تا جایی که ممکن است از مواد با حداقل خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده کنید .

جدول ۳- دانسیته نسبی برای تبدیلات جرم به حجم

ترکیب	دانسیته نسبی ($\frac{15}{56}^{\circ}\text{C}$)
بنزن	۰/۸۸۴۵
تولوئن	۰/۸۷۱۹
اتیل بنزن	۰/۸۷۱۷
پارا / متا - زایلن	۰/۸۶۷۹
/رتو- زایلن	۰/۸۸۴۸
۴،۲،۱- تری اتیل بنزن	۰/۸۸۰۶
آروماتیک های بیش از ۹ کربن	۰/۸۷۶۴
۲- هگزانون	۰/۸۱۶۲

دانسیتته مخلوط زایلن ها (پارا / متا - زایلن) را با نسبت ۱ به ۳ از پارا - زایلن به متا - زایلن در نظر بگیرید . دانسیته آروماتیک های سنگین تر از ۹ کربنه را میانگین ۳۰ ترکیب بین C10 تا C9 در نظر بگیرید .

۱۰-۳ حجم ثابتی از ترکیب آروماتیک را به وسیله یک پیپت ، قطره چکان یا سرنگ به بالن ژوژه ۱۰۰ mL یا ظروف در پوش دار (ویال^۱) منتقل کرده و استانداردها را به شرح زیر ، تهیه کنید .
درب ظرف را بسته و وزن خالص بالن ژوژه یا ظروف در پوش دار را تا ۰/۱ mg یادداشت کنید . درب را برداشته و با دقت ترکیبات آروماتیک را به بالن ژوژه یا ویال اضافه کنید . از ترکیبات با فراریت کم (۲،۱،۴- تری متیل بنزن) شروع کنید . درب ظرف را بسته و وزن خالص (W_i) ترکیبات آروماتیک اضافه شده را تا ۰/۱ mg یادداشت کنید . فرایند اضافه کردن و توزین را برای آروماتیک های دیگر ادامه دهید . کل آروماتیک های افزوده شده از ۵۰ درصد حجمی نبایستی بیشتر باشند . به همین صورت ۱۰ mL استاندارد داخلی ، ۲- هگزانون اضافه کنید و وزن خالص (W_s) را با دقت ۰/۱ mg ثبت کنید . هر استاندارد را با ۲،۲،۴- تری متیل پنتان (/یزو- اکتان) عاری از آروماتیک تا خط نشانه رقیق کنید . زمانی که از این استانداردها استفاده نمی کنید درب آنها را بسته و در یخچال بین ۰°C تا ۵°C (۳۲ °F تا ۴۰ °F) نگه داری کنید .

۴-۱۰ فرایند کالیبراسیون

ابتدا با شیری که در وضعیت بسته قرار دارد هر یک از مخلوط های کالیبراسیون (۱-۱۱) را با استفاده از فرایند زمانبندی شیر مطابق با بند ۹-۵ دوبار کروماتوگرافی کنید برای آزمون اول از زمان T1 (تخلیه معکوس) و T3 (برگشت به حالت اولیه) برای به راه اندازی شیر استفاده کنید . برای آزمون دوم زمان T2 (تخلیه معکوس) و T4 (برگشت به حالت اولیه) برای به راه اندازی شیر استفاده شود .
یادآوری ۱- آزمون اول به منظور کالیبره کردن دستگاه کروماتوگرافی گازی برای بنزن و تولوئن استفاده می شود . آزمون دوم به منظور کالیبره کردن اتیل بنزن و هر سه نوع زایلن (منحنی کالیبراسیون /رتو- زایلن برای هر سه نوع زایلن کاربرد دارد) و نیز برای آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر (۴،۲،۱- تری متیل بنزن) استفاده می شود .
۱۰-۴-۱ آزمون خطی بودن^۲ - استانداردهای کالیبراسیون را مطابق با بند ۱۰-۴ بررسی کنید . مساحت پیک های بنزن و تولوئن و پیک های استاندارد داخلی را از آزمون اولیه اندازه گیری نمائید . از آزمون دوم مساحت پیک های استاندارد داخلی ، اتیل بنزن ، /رتو- زایلن و ۱،۲،۴- تری متیل بنزن را اندازه گیری کنید . نسبت پاسخ (rsp_i) و نسبت مقدار (amt_i) هر ترکیب را در هر استاندارد با استفاده از معادله ۲ و معادله ۳ اندازه گیری کنید .

$$rsp_i = \frac{(A_i)}{(A_s)} \quad (2)$$

که در آن :

A_i مساحت زیر منحنی ترکیب آروماتیک ؛
 A_s مساحت زیر منحنی استاندارد داخلی .

^۱-Vial

1 - Linearity test

$$amt_i = \frac{(W_i)}{(W_s)} \quad (۳)$$

که در آن :

W_i وزن ترکیب آروماتیک ؛

W_s وزن استاندارد داخلی .

۱۰-۴-۱-۱ یک منحنی کالیبراسیون برای هر ترکیب آروماتیکی با رسم نسبت پاسخ (rsp_i) به عنوان محور y در مقابل نسبت مقدار (amt_i) به عنوان محور x آماده کنید . شکل ۳ مثالی از چنین نموداری است .

۱۰-۴-۱-۲ برای هر ترکیب آروماتیک در کالیبراسیون با استفاده از معادله ۴ یک ضریب همبستگی (r^2) محاسبه کنید . مقدار r^2 بایستی حداقل ۰/۹۹۰ یا بزرگتر باشد . اگر حدود بالایی برای r^2 مشاهده نشد ، کالیبراسیون را مجدداً انجام دهید یا پارامترهای دستگاه و سخت افزار را چک کنید .

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} \quad (۴)$$

که در آن :

$$x = X_i - \bar{X} \quad (۵)$$

$$y = Y_i - \bar{Y} \quad (۶)$$

X_i نسبت amt_i (مقدار هر جزء) ؛

\bar{X} میانگین نسبت مقدار کل اجزاء ؛

Y_i نسبت پاسخ هر جزء ؛

\bar{Y} میانگین نسبت پاسخ اجزاء .

۱۰-۴-۱-۳ جدول ۳ مثالی از محاسبه r^2 برای داده های ایده آل است .

۱۰-۴-۲ نمودار خطی حداقل مربعات - برای هر ترکیب آروماتیک i ، معادله خطی حداقل مربعات از مجموعه اطلاعات کالیبراسیون آن بصورت زیر بدست می آید :

$$(rsp_i) = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (۷)$$

که در آن :

rsp_i نسبت پاسخ برای آروماتیک i (محور y) ؛

m_i شیب معادله خطی برای آروماتیک i ؛

amt_i نسبت مقدار برای آروماتیک i (محور x) ؛

b_i عرض از مبدا محور y .

۱۰-۴-۲-۱ مقادیر m_i و b_i از فرمول زیر محاسبه می شود :

$$m_i = \frac{\sum xy}{\sum x^2} \quad (۸)$$

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} \quad (9)$$

۱۰-۴-۲-۲ برای مثال در جدول ۴ :

$$m_i = 5/10 = 0.5 \quad (10)$$

$$b_i = 1/5 - (0.5)(3) = 0 \quad (11)$$

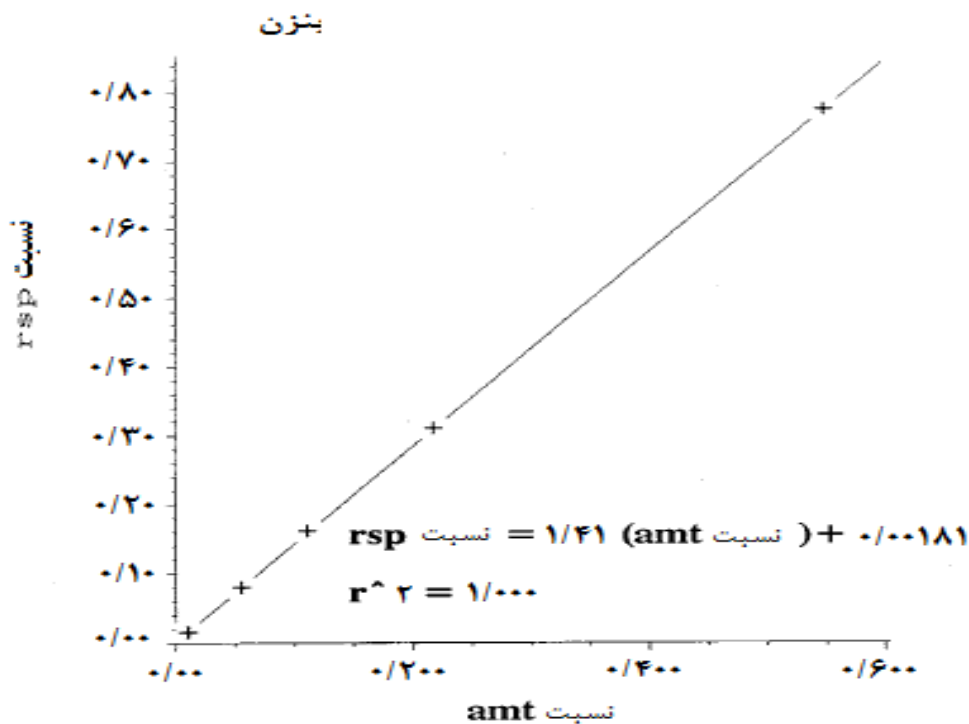
۱۰-۴-۲-۳ بنا براین معادله حداقل مربعات (معادله ۷) برای مثال در جدول ۴ :

$$(rsp_i) = 0.5(amt_i) + 0 \quad (12)$$

یادآوری ۲- به طور معمول مقدار b_i صفر نیست و می تواند مثبت یا منفی باشد شکل ۳ مثالی از نمودار خطی حداقل مربعات برای بنزن و نتیجه معادله ۷ را برای آن نشان می دهد .

۱۰-۴-۳ آزمون عرض از مبدا $-Y$ برای یک کالیبراسیون بهینه مقدار مطلق عرض از مبدا $y (b_i)$ بایستی کمترین مقدار خود را داشته باشد . در این مورد زمانی که W_i به کمتر از ۰/۱ درصد وزنی می رسد A_i به صفر

می رسد . در آزمون این بدان معنی است که در صد وزنی (W_i) برای یک آروماتیک با مساحت پیک صفر بایستی نزدیک به صفر باشد .



شکل ۳ - منحنی کالیبراسیون بنزن

جدول ۴ - نمونه ای از اطلاعات برای محاسبه r^2

y^2	x^2	xy	$y = Y_i - \bar{y}$	$x = X_i - \bar{x}$	Y_i	X_i
۱/۰	۴/۰	۲/۰	۱/۰	-۲/۰	۰/۵	۱/۰
۰/۲۵	۱/۰	۰/۵	-۰/۵	-۱/۰	۱/۰	۲/۰
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۱/۵	۳/۰
۰/۲۵	۱/۰	۰/۵	۰/۵	۱/۰	۲/۰	۴/۰
۱/۰	۴/۰	۲/۰	۱/۰	۲/۰	۲/۵	۵/۰

$$A_{\bar{x}} = 3$$

$$\bar{y} = 1/5$$

$$(\sum xy)^2 = 25/0$$

$$\sum x^2 = 10/0$$

$$\sum y^2 = 2/5$$

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)}$$

$$r^2 = \frac{25/0}{(10/0)(2/5)} = 1/0$$

معادله اندازه گیری درصد وزنی آروماتیک i یا W_i به صورت معادله ۱۳ خلاصه می شود. با استفاده از معادله ۱۳ می توان عرض از مبدا l را آزمایش کرد.

$$\% W_i = \left(\frac{b_i}{m_i} \right) \left(\frac{W_s}{W_g} \right) \times 100 \quad (13)$$

که در آن :

W_i درصد وزنی آروماتیک i ؛

W_s وزن استاندارد داخلی اضافه شده بر حسب گرم ؛

W_g وزن نمونه های بنزین بر حسب گرم .

یادآوری ۳- از آنجایی که در این عمل W_s و W_g از یک نمونه تا نمونه دیگر اندکی متفاوت است از یک مقدار میانگین همانطور که به شرح زیر تعیین می شود، استفاده کنید .

برای بنزن W_i بایستی کمتر از ۰/۰۲ درصد وزنی و برای آروماتیک های دیگر W_i بایستی کمتر از ۰/۲ درصد وزنی باشد . اگر مقدار W_i بیشتر از محدوده درصد وزنی بود مراحل کالیبراسیون برای آروماتیک i مجددا انجام شود یا پارامترهای دستگاهی و سخت افزاری کنترل شود در زیر مثالی از محاسبات آزمون عرض از مبدا l با استفاده

از داده های شکل ۳ برای آروماتیک i (بنزن) به ازاء $b_i = 0/0018$ و $m_i = 1/41$ از بند ۱۲-۱ آورده شده است . آماده سازی نمونه می تواند شامل تقریباً $W_s = 0/8$ gr (۱/۰ mL) استاندارد داخلی و $W_g = 6/75$ (۹/۰ mL) از یک نمونه بنزین باشد . با جایگزینی این مقادیر در معادله ۱۳ ، درصد وزنی آروماتیک بدست می آید.

$$\% W_i = \left(\frac{0/0018}{1/41} \right) \left(\frac{0/8}{6/75} \right) \times 100 \quad (14)$$

$$W_i = \text{درصد وزنی} \times 0/01$$

تا زمانی که W_i کمتر از ۰/۰۲ درصد وزنی باشد ، عرض از مبدا y (b_i) یک مقدار قابل قبول برای بنزن است . به همین صورت W_i را برای سایر آروماتیک ها مشخص کنید .

۱۱ آماده سازی ستون

۱-۱۱ هر دو ستون های TCEP و WCOT قبل از استفاده بایستی آماده شود . ستون را در آن کروماتوگرافی به شیر وصل کنید (شکل ۱ و بند ۹-۱) . جریان گاز حامل را مطابق بند ۹-۳ تنظیم کنید و شیر را باز کنید . بعد از چند دقیقه دمای آن حاوی ستون را تا 120°C افزایش دهید و در این شرایط برای ۲۰ دقیقه نگه دارید . قبل از بستن گاز حامل ستون را تا زیر 60°C خنک کنید .

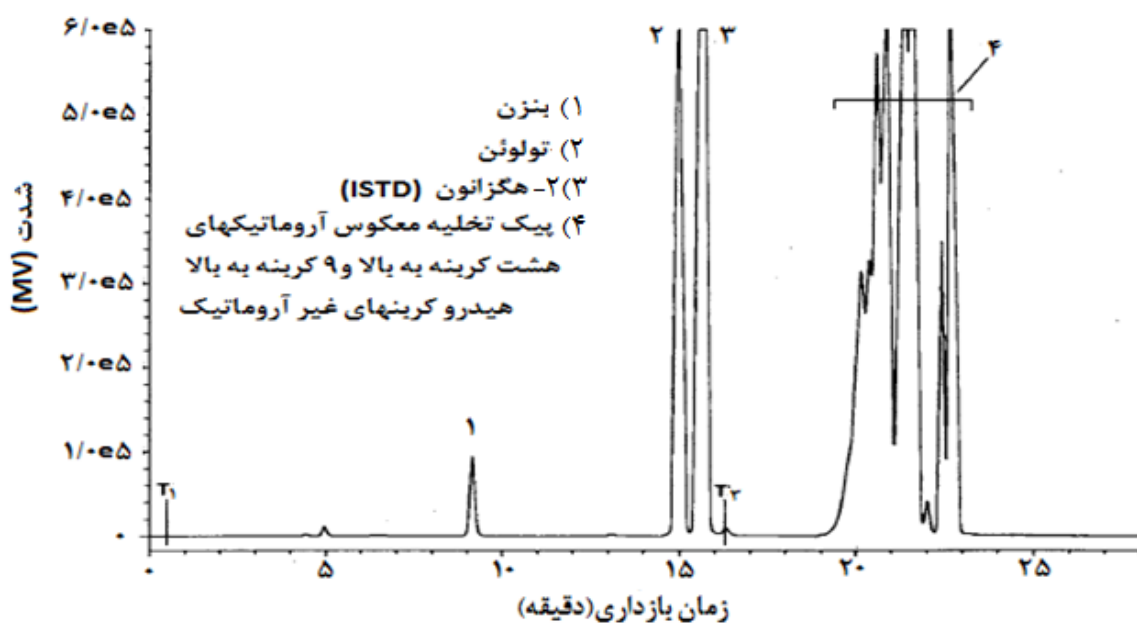
۱۲ روش آزمون

۱-۱۲ آماده سازی : ۱ mL از استاندارد داخلی (W_s) را به وسیله پیت حبابدار به یک بالن ژوژه ۱۰ mL یا ویال درب بسته که وزن آن صفر شده انتقال دهید . وزن خالص استاندارد داخلی اضافه شده را با دقت ۰/۱ mg ثبت کنید . وزن بالن ژوژه یا ویال در بسته را دوباره صفر کنید . بالن ژوژه یا ویال را با ۹ mL نمونه سرد شده پر کرده درب آن را ببندید و وزن خالص (W_g) نمونه اضافه شده را ثبت کرده و کاملاً آن را مخلوط کنید . در صورت استفاده از یک نمونه گیر اتوماتیک ، مقداری از محلول را به داخل ویال GC منتقل کنید . ویال GC را با درب TFG فلوروکربن اندود شده بپوشانید . اگر نمونه فوراً مورد آزمون قرار نمی گیرد آن را در 0°C تا 5°C (32°F تا 40°F) نگه داری کنید .

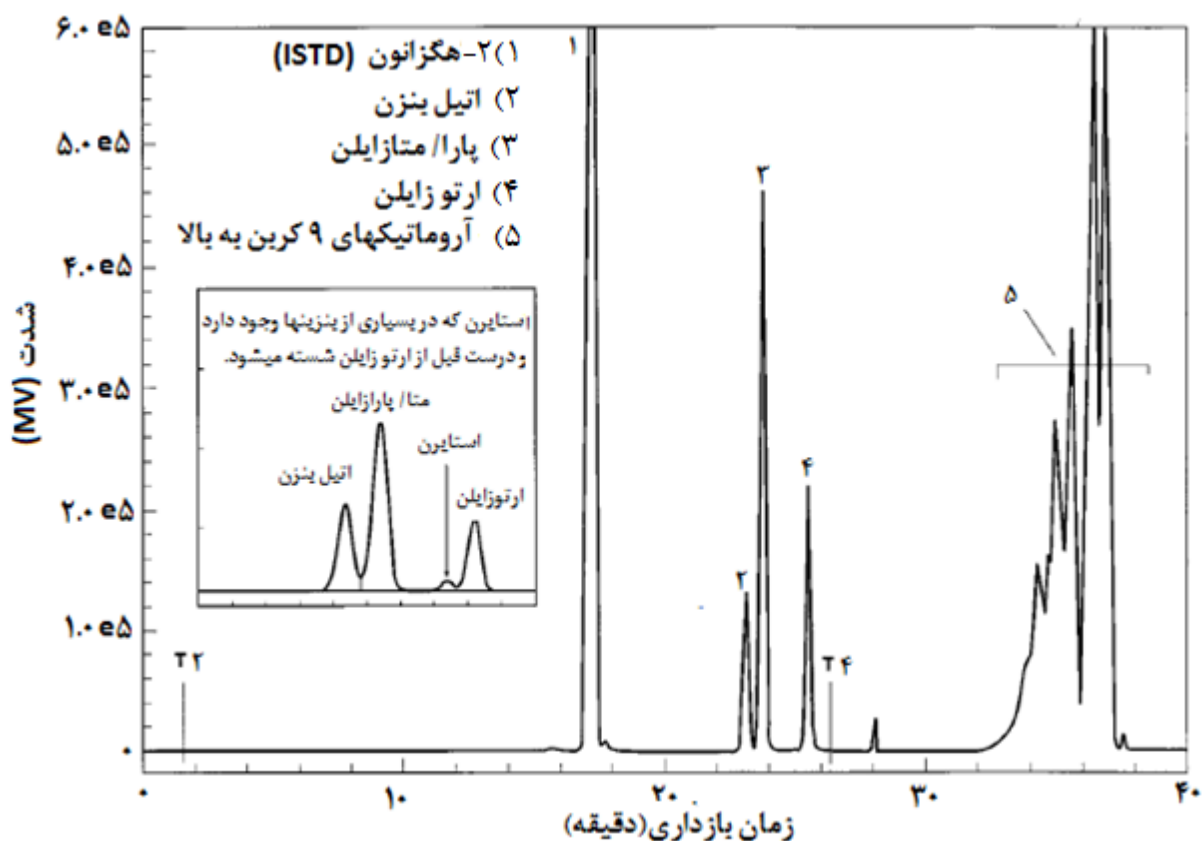
۲-۱۲ تجزیه کروماتوگرافیکی - مقداری از نمونه را ، که شامل استاندارد داخلی می باشد با استفاده از تکنیک یکسان و میزان نمونه مورد استفاده برابر با آزمون کالیبراسیون ، وارد دستگاه کروماتوگرافی گازی کنید . تزریق با حجم ۱ μl با نسبت تقسیم ۱:۱ می تواند نتایج مناسبی داشته باشد . نمونه را با استفاده از روش های زمان دهی شیر مطابق با بند ۱۰-۴ دوبار کروماتوگرافی کنید . برای اولین آزمون ، از زمان T1 و T3 در باز و بسته شدن شیر استفاده کنید . از زمان T2 و T4 برای آزمون دوم استفاده کنید .

۳-۱۲ تفسیر کروماتوگرام - زمان های بازداری ترکیبات نمونه را با تحلیل آزمون کروماتوگرام آنها برای شناسایی آروماتیک ها مقایسه کنید . بنزن ، تولوئن و استاندارد داخلی را از تحلیل کروماتوگرام ، آزمون اول شناسایی کنید . استاندارد داخلی ، اتیل بنزن ، پارا / متا - زایلن ، ارتو- زایلن و ترکیبات آروماتیک ۹ کربنه و سنگین تر را در آزمون دوم شناسایی کنید . به شکل ۴ و شکل ۵ برای کروماتوگرام های نمونه مراجعه کنید.

یادآوری - در کروماتوگرام بنزین های حاوی استایرن یک پیک اضافه مشاهده می شود . استایرن درست قبل از ارتو- زایلن شویب می شود . این دو پیک تا حدودی البته نه در خط پایه تداخل دارند اگر مقدار کمی استایرن مورد نظر بود از کالیبراسیون ارتو- زایلن استفاده کنید .



شکل ۴ - بررسی آروماتیک ها در بنزین (اندازه گیری شماره اول)



شکل ۵ - بررسی آروماتیک ها در بنزین (اندازه گیری شماره دوم)

۱۳ محاسبه و گزارش

غلظت وزنی آروماتیک ها - بعد از شناسایی پیک ها مساحت زیر پیک بنزن ، تولوئن و استاندارد داخلی را از آزمون اول و استاندارد داخلی ، اتیل بنزن ، پارا / متا- زایلین ، ارتو- زایلین و آروماتیک های ۹ کربنه و سنگین تر را از آزمون دوم تعیین کنید . با استفاده از شیب و عرض از مبدا نمودار کالیبراسیون حداقل مربعات ، (مطابق بند ۱۰-۴-۲) و نسبت پاسخ مساحت r_{sp_i} ترکیب آروماتیک نسبت به استاندارد داخلی وزن هر ترکیب آروماتیک (W_i) ، را در نمونه بنزین از معادله ۱۵ محاسبه کنید .

$$W_i = \left[\frac{\left(\frac{A_i}{A_s} - b_i \right)}{m_i} \right] W_s \quad (15)$$

که در آن :

- W_i جرم ترکیب آروماتیک i ؛
- A_i مساحت پیک ترکیب آروماتیک i ؛
- A_s مساحت پیک استاندارد داخلی ؛
- W_s جرم استاندارد داخلی اضافه شده .

۱-۱-۱۳ درصد جرمی (w_i) هر ترکیب از معادله ۱۵ محاسبه می شود :

$$w_i = \frac{W_i}{W_g} \times (100) \quad (16)$$

که در آن :

W_g جرم نمونه بنزین .

۱-۱-۱۳ درصد جرمی (w_i) نتایج آروماتیک های شامل بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، پارا / متا- زایلن ، /رتو- زایلن و ترکیبات آروماتیک ۹ کربنه و سنگین تر را با دقت ۰/۰۱ درصد گزارش کنید .

۱-۱-۱۳ برای بدست آوردن درصد وزنی کل آروماتیک ها درصد وزنی (w_i) ترکیبات مجزای آروماتیک i را با هم جمع کنید .

۱-۱۳ غلظت حجمی ترکیبات آروماتیک - اگر غلظت حجمی هر یک از ترکیبات آروماتیک i مورد نظر بود، می توان آن را مطابق معادله ۱۶ حساب کنید .

$$v_i = w_i \left(\frac{D_f}{D_i} \right) \quad (16)$$

که در آن:

v_i درصد حجمی هر ترکیب آروماتیک مورد اندازه گیری ؛

D_f دانسیته نسبی سوخت مورد آزمون مطابق روش آزمون استاندارد ملی ایران ۱۹۷ یا روش آزمون استاندارد ملی ایران ۱۰۶۶۲ مشخص شده .

D_i دانسیته نسبی در $15/5^{\circ}C$ ($60^{\circ}F$) برای هر ترکیب آروماتیک مجزا (جدول ۳) .

۱-۲-۱۳ درصد حجمی نتایج (v_i) ترکیبات آروماتیک شامل بنزن ، تولوئن ، اتیل بنزن ، پارا / متا- زایلن ، /رتو- زایلن و آروماتیک های ۹ کربنه یا سنگین تر را با دقت به ۰/۰۱ درصد گزارش کنید .

۱-۲-۱۳ برای بدست آوردن درصد حجمی کل آروماتیک ها ، درصد حجمی v_i ترکیبات آروماتیک i را با هم جمع کنید .

جدول ۵- برآورد تکرار پذیری برای آروماتیک ها در بنزین

تکرار پذیری (درصد جرمی = \bar{X})	گستره درصد جرمی	ترکیب
$0.0265(X^{0.65})$	۰/۱۴ - ۱/۷۹	بنزن
$0.0301(X^{0.5})$	۲/۱۱ - ۱۰/۰۸	تولوئن
۰/۰۲۹	۰/۵۷ - ۲/۶۵	اتیل بنزن
۰/۰۷۱	۲/۰۶ - ۹/۵۹	پارا / متا- زایلن
$0.0296(X^{0.5})$	۰/۷۷ - ۳/۹۲	/رتو- زایلن

آروماتیک های سنگین تر از ۹ کربنه	۸/۳۲ - ۲۵/۰۵	۰/۰۱۴۵(X +۵/۱۵۷)
کل آروماتیک ها	۱۶/۳۴ - ۴۹/۰۷	۰/۰۸۹۹(X ^{۰/۵})

جدول ۶- برآورد تجدیدپذیری برای آروماتیک ها در بنزین

ترکیب	گستره درصد جرمی	تکرارپذیری (درصد جرمی = X)
بنزن	۰/۱۴ - ۱/۷۹	۰/۱۲۲۹(X ^{۰/۶۵})
تولوئن	۲/۱۱ - ۱۰/۰۸	۰/۰۹۲۶(X ^{۰/۵})
اتیل بنزن	۰/۵۷ - ۲/۶۵	۰/۱۶۳
پارا / متا- زایلن	۲/۰۶ - ۹/۵۹	۰/۴۵۲
ا-رتو- زایلن	۰/۷۷ - ۳/۹۲	۰/۱۱۶۸(X ^{۰/۵})
آروماتیک های سنگین تر از ۹ کربنه	۸/۳۲ - ۲۵/۰۵	۰/۰۷۰(X +۵/۱۵۷)
کل آروماتیک ها	۱۶/۳۴ - ۴۹/۰۷	۰/۲۸۵۱(X ^{۰/۵})

جدول ۷- دقت درصد حجمی برای بنزن و کل آروماتیک ها

تجدیدپذیری	تکرارپذیری	گستره (درصد جرمی)	
۰/۱۰۸۷(X ^{۰/۶۴})	۰/۰۲۵۹(X ^{۰/۶۴})	۰/۱۱ - ۱/۵	بنزن
۰/۲۶۱۹(X ^{۰/۵})	۰/۰۸۲۵(X ^{۰/۵})	۱۴ - ۴۳	کل آروماتیک ها

۱۴ دقت و اریبی

۱۴-۱ دقت^۱ - دقت این روش آزمون به وسیله گزارشات آزمون های آماری مقایسات بین آزمایشگاهی بدست آمده و به صورت زیر گزارش می شود :

۱۴-۱-۱ تکرارپذیری^۱ - اختلاف بین دو نتیجه آزمون متوالی بدست آمده توسط یک آزمایشگر با استفاده از دستگاه یکسان تحت شرایط ثابت با مواد مورد آزمون یکسان در مدت طولانی و انجام روش به طور صحیح و معمول ، فقط در یک مورد از هر ۲۰ مورد آزمون می تواند از مقادیر جدول ۵ بیشتر باشد .

1 - Precision

۲-۱-۱۴ تجدیدپذیری^۲ - اختلاف بین دو نتیجه منفرد و مستقل بدست آمده به وسیله دو آزمایشگر مختلف که در دو آزمایشگاه متفاوت ، با مواد یکسان مورد آزمون قرار می گیرد در مدت طولانی و در صورت انجام روش آزمون به طور صحیح و معمول ، بدست آمده تنها در یک مورد از هر ۲۰ مورد آزمون می تواند از مقادیر جدول ۶ بیشتر باشد.

۳-۱-۱۴ اریبی^۳ - تاکنون هیچ ماده مرجع مورد قبول مناسب برای اندازه گیری اریبی فرایند در این روش آزمون وجود نداشته است . هیچ موردی در باره اریب ذکر نشده است .

2 - Repeatability
3 - Reproducibility
4 - Bias