



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۱۹۰۲

چاپ اول

۱۳۹۵

INSO

21902

1st.Edition

2017

فرآورده‌های نفتی - تخمین فراریت
روغن موتور به روش کروماتوگرافی
گازی با ستون موئینه - روش آزمون

**Petroleum product-Estimation of
engine oil volatility by capillary gas
chromatography- Test Method**

ICS: 75.100

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.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

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

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

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

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

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

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

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

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

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

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین 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 استانداردهای 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 for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« فرآورده‌های نفتی - تخمین فراریت روغن موتور به روش کروماتوگرافی گازی با ستون موبینه -
روش آزمون »

سمت و/یا محل اشتغال:

عضو هیئت علمی - دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

رئیس:

لرکی، آرش
(دکترای شیمی)

دبیر:

مدیر عامل - شرکت کیمیا کنکاش جندی شاپور

نظری، یاسر
(کارشناسی ارشد شیمی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس آزمایشگاه - سازمان آب و برق خوزستان

براتی گندمکار، پری
(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس آزمایشگاه - آب و فاضلاب اهواز

بوشهری، سولماز
(کارشناسی ارشد شیمی)

عضو مستقل

جولاباف، الهام
(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس - شرکت کیمیا کنکاش جندی شاپور

چرمزاده، مهرناز
(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس تدوین - اداره کل استاندارد خوزستان

دایی، مینا
(کارشناسی ارشد شیمی)

مهندس ارشد - شرکت ملی حفاری

دهدشتی‌زاده، الهام
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

کارشناس ارشد دانشگاه نفت اهواز

رضایی‌نژاد، رامش
(کارشناسی ارشد شیمی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

سلیمانی، مهدی

(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

سمت و/یا محل اشتغال:

کارشناس - شرکت بهره‌برداری نفت و گاز کارون

فتاحی نیا، مهناز

(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس شرکت خوزستان پژوهش گستر بر دیا

علوی‌فاضل، سید علی

(دکتری مهندسی شیمی)

عضو هیئت علمی - دانشگاه آزاد ماهشهر

مظفری، زهره

(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس آزمایشگاه - آب و فاضلاب اهواز

مکوندی، علی

(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس آزمایشگاه واحد HD - پتروشیمی امیرکبیر

ویراستار:

دایی، مینا

(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس تدوین - اداره کل استاندارد استان خوزستان

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ اصول آزمون
۵	۵ اهمیت و کاربرد
۵	۶ وسایل
۷	۷ مواد و / یا واکنشگرها
۱۰	۸ آماده‌سازی وسایل
۱۲	۹ روش اجرای آزمون
۱۷	۱۰ محاسبات
۲۰	۱۱ مواد مرجع
۲۰	۱۲ دقت و اریبی
۲۱	۱۳ گزارش آزمون
۲۳	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) محاسبات نرم‌افزاری توزیع نقطه جوش

پیش‌گفتار

استاندارد «فرآورده‌های نفتی- تخمین فراریت روغن موتور به روش کروماتوگرافی گازی با ستون موئینه- روش آزمون» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط تهیه و تدوین شده است، در نود و نهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۵/۱۲/۸ تصویب شد. اینک این استاندارد 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 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 یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

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

ASTM D 6417: 2015, Standard test method for estimation of engine oil volatility by capillary gas chromatography

فرآورده‌های نفتی - تخمین فراریت روغن موتور به روش کروماتوگرافی گازی با ستون مویینه - روش آزمون

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 می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش تخمین مقدار روغن موتور تبخیر شده در دمای 371°C است. این استاندارد برای موارد زیر کاربرد دارد:

الف) تخمین مقدار روغن تبخیر شده در هر دمایی بین 126°C و 371°C (در صورت دلخواه)

ب) نمونه‌های دارای نقطه جوش اولیه (IBP)^۱ بیشتر از 126°C یا اولین نقطه کالیبراسیون و نمونه‌های حاوی روغن‌ها بر پایه روان کننده با نقاط پایانی کمتر از 615°C یا آخرین نرمال پارافین‌ها در مخلوط کالیبراسیون

۱-۲ با استفاده از برخی دستگاه‌ها و ستون‌ها، گسترش محدوده مفید این استاندارد امکان پذیر است. در این استاندارد اصول روش تقطیر شبیه‌سازی شده، به کار می‌رود.

۱-۳ این استاندارد ممکن است برای مواد اولیه بر پایه روغن روان کننده و روان کننده‌های نهایی حاوی بسته‌های افزودنی به کار رود. این بسته‌های افزودنی به‌طور معمول حاوی اجزای غیرفرار با وزن مولکولی بالا هستند که تحت شرایط آزمون از ستون کروماتوگرافی شویش نمی‌شوند. در روش محاسبه مورد استفاده در این استاندارد فرض می‌شود که کل نمونه از ستون شویش شده و با پاسخ یکنواخت آشکارسازی می‌شود. این فرض برای نمونه‌ها با افزودنی‌های غیرفرار صحیح نمی‌باشد و نتایج حاصل از کاربرد این روش آزمون تحت چنین شرایطی بیشتر از انتظار خواهد بود. به این دلیل، نتایج این روش آزمون به‌صورت درصد سطح زیر پیک روغن گزارش می‌شود.

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.

1 - Initial boiling point

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 D 2887, Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۳۷۸۶: سال ۱۳۷۴، روش آزمون دامنه جوش برش‌های نفتی به روش گاز کروماتوگرافی، با استفاده از استاندارد ASTM D 2887: 1989 تدوین شده است.

2-2 ASTM D 4626, Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors

2-3 ASTM D 5800, Test Method for Evaporation Loss of Lubricating Oils by the Noack Method

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۳۷۸۰: سال ۱۳۹۱، تعیین اتلاف تبخیر روغن‌های روانکار با استفاده از روش نوآک - روش آزمون، با استفاده از استاندارد ASTM D 5800:2010 تدوین شده است.

2-4 ASTM D 6352, Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °C to 700 °C by Gas Chromatography

2-5 ASTM E 355, Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships

2-6 ASTM E 594, for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography

2-7 ASTM E 1510, Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs

2-8 CEC L-40-93, Evaporation Loss of Lubricating Oils (NOACK Evaporative Tester)

۳ اصطلاحات و تعاریف

این استاندارد، به بسیاری از اصطلاحات، روابط و روش‌های کروماتوگرافی گازی رایج ارجاع می‌دهد. تعاریف دقیق آن‌ها را می‌توان در استانداردهای ASTM E 355، ASTM E 594 و ASTM E 1510 یافت.

۱-۳

برش سطح زیر پیک

area slice

سطح زیر پیک حاصل از انتگرال‌گیری علامت آشکارساز کروماتوگرافی در یک فاصله زمان بازداری مشخص شده، می‌باشد. در حالت برش سطح زیر پیک (به زیربند ۶-۵-۲ مراجعه شود)، پارامترهای آشکارسازی پیک کنارگذاشته شده و انتگرال علامت آشکارساز به عنوان برش‌های سطح زیر پیک متوالی و مدت زمان ثابت ثبت شده‌اند.

۲-۳

برش سطح زیر پیک تصحیح شده

corrected area slice

برش سطح زیر پیک تصحیح شده برای یکسان‌سازی^۱ خط مبنا از طریق تفریق برش سطح زیر پیک مربوطه در آنالیز شاهد (بدون نمونه) که از پیش ثبت شده، است.

۳-۳

سطح زیر پیک تصحیح شده تجمعی

cumulative corrected area

مجموع برش‌های سطح زیر پیک تصحیح شده تجمعی از شروع آنالیز تا یک زمان بازداری به‌دست آمده (RT)، صرف‌نظر از هر سطح زیر پیک بدون نمونه (برای مثال، حلال) می‌باشد.

۴-۳

نرخ برش

slice rate

فاصله زمانی صرف شده برای انتگرال‌گیری پیوسته (آنالوگ)^۲ پاسخ آشکارساز کروماتوگرافی در طول یک آنالیز. که بر حسب هر تیز (برای مثال، تعداد انتگرال‌ها یا برش‌ها در هر ثانیه) بیان می‌شود.

۵-۳

زمان برش

slice time

نرخ برش تجمعی (زمان آنالیز) مربوط به هر برش سطح زیر پیک در طول آنالیز کروماتوگرافی است. زمان برش، زمانی در انتهای هر برش سطح زیر پیک پیوسته است.

1 - Offset

2 - Analog

سطح زیر پیک نمونه کل

total sample area

سطح زیر پیک تصحیح شده تجمعی از نقطه آغاز تا نقطه سطح زیر پیک انتهایی می‌باشد.

یادآوری - اختصارات یک روش معمول برای مختصر کردن ترکیبات هیدروکربنی برای تعیین تعداد اتم‌های کربن در ترکیب هستند. یک پیشوند برای نشان دادن شکل زنجیره کربن به کار می‌رود درحالی که یک پسوند تعداد اتم‌های کربن را نشان می‌دهد (برای مثال، $n-C_{10}$ نشان‌دهنده نرمال دکان و $i-C_{14}$ نشان‌دهنده ایزوتترا دکان است).

۴ اصول آزمون

۴-۱ ستون کروماتوگرافی گازی لوله باز غیرقطبی (مویینه)، برای شویش اجزای هیدروکربنی نمونه بر حسب افزایش نقطه جوش به کار می‌رود.

۴-۲ یک قسمت از نمونه با حلال کاهش‌دهنده گرانبوی، رقیق شده و به سیستم کروماتوگرافی وارد می‌شود. حداقل یک آزمایشگاه نمونه‌ها را با استفاده از تزریق نمونه خالص بدون رقیق‌سازی با حلال آنالیز می‌کند. دقت روش روی نمونه‌های رقیق‌شده محاسبه می‌شود. چنانچه یک آزمایشگاه کاربرد تزریق نمونه خالص را انتخاب می‌کند باید ابتدا تایید کند که نتایج مشابه، به دست می‌آیند. تبخیر نمونه از طریق گرمایش مجزای نقطه تزریق یا همراه با گرمایش آون ستون تأمین می‌شود.

۴-۳ دمای آون ستون با نرخ خطی تجدیدپذیر بر حسب افزایش نقطه جوش، با اثر جداسازی اجزای هیدروکربنی افزایش می‌یابد. شویش اجزای نمونه به طور کمی توسط یک آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID)^۱ تعیین می‌شود. انتگرال علامت آشکارساز به صورت برش‌های سطح زیر پیک برای فواصل زمان بازداری متوالی در طول آنالیز ثبت می‌شود.

۴-۴ زمان‌های بازداری محدوده هیدروکربن‌های معلوم مورد هدف این روش آزمون (C_8 تا C_{60})، تعیین شده و به دماهای نقطه جوش آن‌ها مرتبط می‌شود. زمان بازداری در دمای $371^\circ C$ با استفاده از رگرسین خطی و کالیبراسیون به دست آمده از نرمال پارافین‌ها محاسبه می‌شود. سطح زیر پیک تصحیح شده تجمعی نمونه تعیین می‌شود تا زمان بازداری در دمای $371^\circ C$ برای محاسبه درصد روغن تبخیر شده در دمای $371^\circ C$ به کار می‌رود.

1 - Flame ionization detector

۵ اهمیت و کاربرد

۱-۵ تعیین فراریت روغن موتور در دمای 371°C در برخی از مشخصات روان کننده‌ها از الزامات است.

۲-۵ این استاندارد، به عنوان یک روش جایگزین استاندارد ASTM D 5800 و روش نواک^۱ برای تعیین فراریت روغن موتور (به بند ۲-۸ مراجعه شود) در نظر گرفته شده است. اطلاعات به دست آمده از این استاندارد، به طور مستقیم معادل استاندارد ASTM D 5800 نمی‌باشد. با حضور مواد افزودنی (مواد پلیمری)، که ممکن است به طور کامل از ستون کروماتوگرافی گازی شویش نشوند، یا با روغن‌های پایه سنگین تر که به طور کامل از ستون کروماتوگرافی گازی شویش نمی‌شوند، ممکن است نتایج محاسبه شده تخمین فراریت روغن با این روش آزمون دچار انحراف شوند. نتایج این روش آزمون همچنین ممکن است با سایر روش‌های فراریت روغن برای روغن‌های سنتزی بدون هیدروکربن همبستگی نداشته باشد.

۳-۵ این استاندارد را همچنین می‌توان برای فرآورده‌های روان کننده که در دامنه کاربرد سایر استانداردها با استفاده از روش‌های تقطیر شبیه‌سازی شده مانند استاندارد ASTM D 6352 نیستند، به کار برد.

۶ وسایل

۱-۶ کروماتوگراف، سیستم کروماتوگرافی گازی به کار رفته باید دارای مشخصات عملکردی زیر باشد:

۱-۱-۶ آون ستون، قابلیت عملیات خطی و پایدار دمای برنامه‌ریزی شده از محیط اطراف آون (برای مثال، 35°C تا 50°C) تا دمای 400°C را داشته باشد.

۲-۱-۶ برنامه‌ریز دمایی ستون، کروماتوگراف باید قابلیت عملیات خطی دمای برنامه‌ریزی شده تا دمای 400°C با نرخ‌های خطی قابل انتخاب تا $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ را داشته باشد. نرخ برنامه‌ریزی برای به دست آوردن تکرارپذیری زمان‌های بازداری تکرارپذیر از 0.1 min (۶ s) برای هر جز در مخلوط کالیبراسیون شرح داده شده در زیربند ۶-۷ باید به اندازه کافی تجدیدپذیر باشد.

۳-۱-۶ آشکارساز، این روش آزمون به یک آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای نیاز دارد. این آشکارساز باید مطابق با ویژگی‌های شرح داده شده در استاندارد ASTM E 594 باشد:

۱-۳-۱-۶ دمای عملیات، تا حداکثر 400°C

۲-۳-۱-۶ حساسیت، کربن، بالاتر از 0.005 کولن بر گرم (C/g)

۳-۳-۱-۶ حداقل قابلیت آشکارسازی، کربن، 1×10^{-11} گرم بر ثانیه (g/s)

۴-۳-۱-۶ گستره خطی، 10^6

۵-۳-۱-۶ اتصال ستون به آشکارساز باید به گونه‌ای باشد که هیچ دمایی پایین‌تر از دمای ستون وجود نداشته باشد. برای نصب صحیح و تثبیت شرایط ستون موینه به استاندارد ASTM E 1510 مراجعه کنید.

۴-۱-۶ سیستم ورودی نمونه، هر سیستم ورودی نمونه را که مشخصات عملکردی زیربند ۶-۷ را برآورده کند، می‌توان به کار برد. استفاده از تبخیر با دمای برنامه‌ریزی شده (PTV)^۱ و سیستم‌های تزریق روی ستون سرد قابل برنامه‌ریزی مناسب است.

۲-۶ میکروسرنج، یک میکروسرنج، دارای سوزن با سنجه^۲ ۲۳ یا کوچکتر از جنس فولاد زنگ‌نزن برای ورود نمونه روی ستون به کار می‌رود. سرنج‌ها با ظرفیت $0.1 \mu\text{l}$ تا $10 \mu\text{l}$ به کار می‌روند.

۱-۲-۶ برای رسیدن به بهترین دقت، تزریق سرنج خودکار توصیه می‌شود.

۳-۶ ستون، این روش به استفاده از ستون‌های لوله‌ای باز دیواراندود غیرقطبی (WCOT)^۳ با پایداری حرارتی بالا محدود شده است. ستون‌ها از جنس شیشه‌ای، سیلیکای گداخته و فولاد زنگ‌نزن با قطر 0.53 mm مناسب می‌باشند. فازهای مایع متیل سیلیکون پیوند شده یا دارای اتصال عرضی با ضخامت فیلم $0.10 \mu\text{m}$ تا $1.0 \mu\text{m}$ به کار می‌روند. طول ستون و ضخامت فیلم فاز مایع باید امکان حداقل شویش را به نرمال پارافین‌های C_{60} (با نقطه جوش 615°C) بدهد. ستون و شرایط آن باید جداسازی هیدروکربن‌های نفتی نوعی را به ترتیب افزایش نقطه جوش فراهم کند و الزامات تفکیک‌پذیری ستون در زیربند ۸-۲-۱ را برآورده کند.

۴-۶ کنترل فشار/ جریان گاز حامل، توصیه می‌شود جریان گاز حامل بهینه برای ستون و سیستم کروماتوگرافی به کار رود. پیشنهاد می‌شود که سیستم مجهز به وسیله‌ای با جریان ثابت/ فشار ثابت با قابلیت نگهداری گاز حامل با نرخ جریان ثابت در سراسر برنامه دمایی باشد.

۵-۶ سیستم اکتساب داده

۱-۵-۶ ثبات، یک پتانسیومتر با محدوده ثبت صفر میلی‌ولت تا یک میلی‌ولت یا معادل آن، با زمان پاسخ مقیاس کامل^۴ دو ثانیه یا کمتر ممکن است برای ارائه نمایش گرافیکی به کار رود.

1 - Programmed temperature vaporization

2- Gauge

3 - Wall coated open tubular

4 - Full- scale

۶-۵-۲ انتگرال گیر، وسایل باید برای تعیین سطح زیر پیک تجمعی زیر کروماتوگرام فراهم شوند. این کار می تواند با استفاده از انتگرال گیر الکترونیکی یا کامپیوتر بر اساس سیستم داده کروماتوگرافی انجام شود. سیستم انتگرال گیر/ کامپیوتر باید دارای نرم افزار کروماتوگرافی معمول برای اندازه گیری زمان بازداری و سطح زیر پیک های شویش (حالت آشکارسازی پیک) باشند. علاوه بر این، سیستم باید قابلیت تبدیل پیوسته علامت آشکارساز انتگرال گیری شده را به برش های سطح زیر پیک مدت زمان ثابت (حالت برش سطح زیر پیک) داشته باشد. این برش های سطح زیر پیک تجمعی که برای آنالیز کل، جمع آوری شده اند، برای پردازش بعدی ذخیره می شوند. گستره الکترونیکی انتگرال گیر/ کامپیوتر (برای مثال، ۱ V و ۱۰ V) باید در محدوده خطی سیستم آشکارساز/ الکترومتر به کار رفته باشد.

یادآوری - برخی از کروماتوگراف های گازی دارای یک ساختار الگوریتم درون نرم افزار عملیاتی خود هستند که اجازه می دهد تا یک مدل ریاضی از مقطع عرضی خط مبنا در حافظه ذخیره شود. این مقطع عرضی به صورت خودکار از علامت آشکارساز روی آزمون های نمونه بعدی برای جبران نشتی ستون^۱ کم می شود. برخی از سیستم های انتگرال گیری نیز یک آنالیز شاهد را ذخیره می کنند و به صورت خودکار از اندازه گیری های تجزیه ای بعدی کم می کنند.

۷ مواد و/ یا واکنشگرها

۷-۱ گاز حامل، هلیوم، نیتروژن یا هیدروژن با خلوص بالا، توصیه می شود با استفاده از الک های مولکولی یا سایر عوامل مناسب برای حذف آب، اکسیژن و هیدروکربن ها، خالص سازی اضافی انجام شود. برای اطمینان از نرخ جریان ثابت گاز حامل، فشار موجود باید کافی باشد.

هشدار - هلیوم و نیتروژن گازهای متراکم تحت فشار بالا هستند. هیدروژن تحت فشار بالا یک گاز شدیداً اشتعال پذیر است.

۷-۲ هیدروژن، هیدروژن با خلوص بالا (برای مثال، بدون هیدروکربن) به عنوان سوخت برای آشکارساز یونیزاسیون شعله ای به کار می رود.

هشدار - گاز هیدروژن تحت فشار بالا شدیداً اشتعال پذیر است.

۷-۳ هوا، هوای فشرده با خلوص بالا (برای مثال، بدون هیدروکربن) به عنوان اکسنده برای آشکارساز یونیزاسیون شعله ای به کار می رود.

هشدار - هوای فشرده یک گاز تحت فشار بالا است و احتراق را تقویت می کند.

۴-۷ کربن دی سولفید (CS_2)، (با خلوص ٪ ۹۹ و بالاتر) ممکن است به عنوان حلال کاهش دهنده گرانیروی به کار رود. کربن دی سولفید با هیدروکربن های قیری امتزاج پذیر است و پاسخ نسبتاً کمی با آشکارساز یونیزاسیون شعله ای ایجاد می کند. توصیه می شود پیش از استفاده به عنوان رقیق کننده نمونه، کیفیت (مقدار هیدروکربن) با این روش آزمون تعیین شود.

هشدار- کربن دی سولفید شدیداً اشتعال پذیر و سمی است.

۵-۷ سیکلوهگزان، (با خلوص ٪ ۹۹ و بالاتر) ممکن است به عنوان حلال کاهش دهنده گرانیروی به کار رود. سیکلوهگزان با هیدروکربن های قیری امتزاج پذیر است، گرچه، با آشکارساز یونیزاسیون شعله ای پاسخ خوبی ایجاد می کند. توصیه می شود پیش از استفاده به عنوان رقیق کننده نمونه، کیفیت (مقدار هیدروکربن) با این روش آزمون تعیین شود.

هشدار- سیکلوهگزان آتشگیر است.

۶-۷ مخلوط کالیبراسیون، مخلوط کمی نرمال پارافین ها (به طور اسمی C_8 تا C_{60}) که در یک حلال مناسب حل شده است. توصیه می شود غلظت نهایی حدود یک قسمت از مخلوط نرمال پارافین به ۱۰۰ قسمت حلال باشد. توصیه می شود حداقل یک ترکیب در مخلوط، نقطه جوش کمتر از نقطه جوش اولیه نمونه مورد آنالیز، مطابق تعریف زیربند ۱-۱ این روش آزمون داشته باشد. توصیه می شود، مخلوط کالیبراسیون حاوی حداقل یازده نرمال پارافین معلوم (برای مثال، C_8 ، C_9 ، C_{10} ، C_{12} ، C_{16} ، C_{20} ، C_{30} ، C_{40} ، C_{50} ، C_{52} و C_{60}) باشد. نقاط جوش نرمال پارافین ها در جدول ۱ فهرست شده اند.

یادآوری- مخلوط کالیبراسیون مناسب می تواند از طریق انحلال یک موم سنتزی^۱ در یک حلال فرار (برای مثال، کربن دی سولفید یا سیکلوهگزان) تهیه شود. محلول ها را می توان از یک قسمت موم سنتزی به ۲۰۰ قسمت حلال تهیه کرد. برای اطمینان از تطابق با زیربند ۵-۷ باید پارافین ها با نقطه جوش پایین تر اضافه شوند. این مخلوط برای اندازه گیری قدرت تفکیک به کار می رود (به زیربند ۸-۲-۱ مراجعه شود).

۷-۷ پاسخ خطی مخلوط، مخلوطی از حدود ده پارافین مجزا (با خلوص بیش از ٪ ۹۹) توزین شده به طور کمی را که محدوده جوش این روش آزمون را پوشش دهد، تهیه کنید. توصیه می شود بیشترین نقطه جوش جزء کمتر از $n-C_{60}$ باشد. مخلوط باید حاوی $n-C_{40}$ باشد. از یک حلال مناسب برای تهیه یک محلول از هر جزء با غلظت حدود ٪ ۰٫۵ جرمی تا ٪ ۲٫۰ جرمی استفاده کنید.

۱ - موم سنتزی را می توان از شرکت پترولایت (Petrolite) همچنین از عرضه کننده کروماتوگرافی تحت نام پلی واکس ۵۰۰ (Poly wax 500) یا پلی واکس ۶۵۵ (Poly wax 600) تهیه کرد.

جدول ۱- نقاط جوش نرمال پارافین‌ها^a و^b

تعداد کربن	نقطه جوش °C	تعداد کربن	نقطه جوش °C	تعداد کربن	نقطه جوش °C
۲	-۸۹	۳۴	۴۸۱	۶۶	۶۳۵
۳	-۴۲	۳۵	۴۸۹	۶۷	۶۳۸
۴	۰	۳۶	۴۹۶	۶۸	۶۴۱
۵	۳۶	۳۷	۵۰۳	۶۹	۶۴۴
۶	۶۹	۳۸	۵۰۹	۷۰	۶۴۷
۷	۹۸	۳۹	۵۱۶	۷۱	۶۵۰
۸	۱۲۶	۴۰	۵۲۲	۷۲	۶۵۳
۹	۱۵۱	۴۱	۵۲۳	۷۳	۶۵۵
۱۰	۱۷۴	۴۲	۵۳۴	۷۴	۶۵۸
۱۱	۱۹۶	۴۳	۵۴۰	۷۵	۶۶۱
۱۲	۲۱۶	۴۴	۵۴۵	۷۶	۶۶۴
۱۳	۲۳۵	۴۵	۵۵۰	۷۷	۶۶۷
۱۴	۲۵۴	۴۶	۵۵۶	۷۸	۶۷۰
۱۵	۲۷۱	۴۷	۵۶۱	۷۹	۶۷۳
۱۶	۲۸۷	۴۸	۵۶۶	۸۰	۶۷۵
۱۷	۳۰۲	۴۹	۵۷۰	۸۱	۶۷۸
۱۸	۳۱۶	۵۰	۵۷۵	۸۲	۶۸۱
۱۹	۳۳۰	۵۱	۵۷۹	۸۳	۶۸۳
۲۰	۳۴۴	۵۲	۵۸۴	۸۴	۶۸۶
۲۱	۳۵۶	۵۳	۵۸۸	۸۵	۶۸۸
۲۲	۳۶۹	۵۴	۵۹۲	۸۶	۶۹۱
۲۳	۳۸۰	۵۵	۵۹۶	۸۷	۶۹۳
۲۴	۳۹۱	۵۶	۶۰۰	۸۸	۶۹۵
۲۵	۴۰۲	۵۷	۶۰۴	۸۹	۶۹۷
۲۶	۴۱۲	۵۸	۶۰۸	۹۰	۷۰۰
۲۷	۴۲۲	۵۹	۶۱۲	۹۱	۷۰۲
۲۸	۴۳۱	۶۰	۶۱۵	۹۲	۷۰۴
۲۹	۴۴۰	۶۱	۶۱۹	۹۳	۷۰۶
۳۰	۴۴۹	۶۲	۶۲۲	۹۴	۷۰۸
۳۱	۴۵۸	۶۳	۶۲۵	۹۵	۷۱۰
۳۲	۴۶۶	۶۴	۶۲۹	۹۶	۷۱۲
۳۳	۴۷۴	۶۵	۶۳۲	۹۷	۷۱۴

تعداد کربن	نقطه جوش °C	تعداد کربن	نقطه جوش °C	تعداد کربن	نقطه جوش °C
۹۸	۷۱۶	۹۹	۷۱۸	۱۰۰	۷۲۰

^a داده‌های نقطه جوش نرمال پارافین‌های فهرست شده در سال ۱۹۷۲ به دست آمد.

^b نقاط جوش نرمال پارافین‌ها به نزدیک‌ترین عدد صحیح برای کالیبراسیون گرد شده‌اند. نقاط جوش فهرست شده در جدول ۱ به نزدیک‌ترین عدد صحیح برحسب درجه سلسیوس صحیح هستند. برای مثال، نقطه جوش نرمال هپتان ۹۸٫۴۲۵°C هست، که در جدول به ۹۸°C گرد شده است. تعداد کربن ۲، ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۲۵، ۲۷ و ۳۲ تحت تأثیر روش گرد کردن قرار می‌گیرند

۸ آماده‌سازی وسایل

۸-۱ نصب کروماتوگراف گازی

۸-۱-۱ کروماتوگراف گازی و تجهیزات جانبی را مطابق دستورکار سازنده راه‌اندازی کنید. شرایط عملیاتی پیشنهادی در جدول ۲ نشان داده شده است.

۸-۱-۲ هنگام اتصال ستون به ورودی آشکارساز مطمئن شوید که انتهای پایانه‌های ستون تا حد ممکن به جت آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای نزدیک باشد. دستورکارهای استاندارد ASTM E 1510 را دنبال کنید.

۸-۱-۳ توصیه می‌شود آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای به صورت دوره‌ای بررسی شود و در صورت لزوم هرگونه رسوب خارجی تشکیل شده در آشکارساز ناشی از احتراق فاز مایع سیلیکون یا مواد دیگر، حذف شوند. چنین رسوب‌هایی ویژگی‌های پاسخ آشکارساز را تغییر خواهد داد.

۸-۱-۴ ورودی خطی و بخش آغازی ستون باید به صورت دوره‌ای بازرسی و جایگزین شود، در صورت لزوم رسوب‌های خارجی یا باقی‌مانده نمونه حذف شوند.

۸-۱-۵ تثبیت شرایط ستون، یک ستون جدید برای کاهش یا حذف ریزش قابل توجه فاز مایع و در نتیجه خط مبنای کروماتوگرافی پایدار به تثبیت شرایط در بالاترین دمای عملیاتی این استاندارد نیاز دارد. از دستورکارهای مشخص شده در استاندارد ASTM E 1510 پیروی کنید.

۸-۲ مشخصات عملکردی سیستم

۸-۲-۱ قدرت تفکیک ستون، قدرت تفکیک ستون تحت تأثیر پارامترهای فیزیکی ستون و شرایط عملیاتی قرار می‌گیرد و بر تعیین کلی توزیع محدوده جوش اثر می‌گذارد. بنابراین قدرت تفکیک برای حفظ تعادل بین سیستم‌های متفاوت (آزمایشگاه‌ها) به کارگیری این روش آزمون تعیین شده است. قدرت تفکیک با استفاده از معادله ۱ و پارافین‌های C₅₀ و C₅₂ از آنالیز یک مخلوط کالیبراسیون (به زیربند ۷-۶ و یادآوری آن

مراجعه شود) تعیین می‌شود. قدرت تفکیک (R) با استفاده از شرایط برابر به کار رفته برای آنالیزهای نمونه بهتر است حداقل یک باشد.

$$R = 2(t_2 - t_1) / (1.699(w_2 + w_1)) \quad (1)$$

که در آن:

R قدرت تفکیک؛

t₁ زمان برای حداکثر پیک C₅₀-n، بر حسب ثانیه؛

t₂ زمان برای حداکثر پیک C₅₂-n، بر حسب ثانیه؛

w₁ عرض پیک در نصف ارتفاع پیک C₅₀-n، بر حسب ثانیه؛

w₂ عرض پیک در نصف ارتفاع پیک C₅₂-n، بر حسب ثانیه می‌باشد.

۸-۲-۲ کالیبراسیون پاسخ آشکارساز، در این روش آزمون فرض می‌شود که پاسخ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای به هیدروکربن‌های نفتی متناسب با جرم اجزای مجزا باشد. کالیبراسیون باید زمانی که سیستم در سرویس قرار می‌گیرد و هر زمان که هرگونه تغییری در سیستم یا پارامترهای عملیاتی ایجاد شود، تصدیق شود. مخلوط با پاسخ خطی (به زیربند ۷-۷ مراجعه شود) را با استفاده از همان روش آزمون به کار رفته برای آنالیز نمونه‌ها (به بند ۹ مراجعه شود) آنالیز کنید. ضریب پاسخ نسبی برای هر نرمال پارافین (نسبت به نرمال تتراکونتان) را با استفاده از استاندارد ASTM D 4626 و معادله ۲ محاسبه کنید.

$$F_n = (M_n/A_n) / (M_{40}/A_{40}) \quad (2)$$

که در آن:

F_n ضریب پاسخ نسبی؛

M_n جرم نرمال پارافین در مخلوط؛

A_n سطح زیر پیک نرمال پارافین در مخلوط؛

M₄₀ جرم نرمال تتراکونتان در مخلوط؛

A₄₀ سطح زیر پیک نرمال تتراکونتان در مخلوط می‌باشد.

توصیه می‌شود F_n برای هر نرمال پارافین بیش‌تر از ±۵٪ از مقدار واحد منحرف نشود.

۳-۲-۸ دمای ستون، مشخصات برنامه دمایی ستون به گونه‌ای انتخاب شده است که بین پیک حلال و اولین پیک نرمال پارافین (n-C₈) در مخلوط کالیبراسیون و حداکثر نقطه جوش (۶۱۵°C) نرمال پارافین (n-C₆₀) شویش شده از ستون قبل از رسیدن به انتهای برنامه دمایی، جدایی وجود داشته باشد. نرخ برنامه واقعی به کار رفته، از طریق سایر متغیرهای عملیاتی از قبیل ابعاد ستون، گاز حامل و نرخ جریان و اندازه نمونه تأثیر می‌پذیرد.

۴-۲-۸ مشخصات شویش ستون، توصیه می‌شود فاز مایع ستون یک فاز غیرقطبی مثلاً ۱۰۰٪ متیل سیلیکون باشد.

جدول ۲- شرایط عملیاتی توصیه شده

تزریق سرد روی ستون یا معادل	تزریق کننده
حالت مسیر آون ^۱	دمای تزریق
موردنیاز برای بهترین دقت	نمونه‌بردار خودکار
اطلاعات به صورت برش‌های سطح زیر پیک مستقل (میانگین نرخ جمع‌آوری اطلاعات برش، سه برش در هر ثانیه است) جمع‌آوری شود	جمع‌آوری داده
موبینه، با طول ۵ m، قطر داخلی ۰٫۵۳ mm و ضخامت فیلم ۰٫۱ μm تا ۱٫۰ μm (پلی متیل سیلوکسان)	ستون
هلیوم با خلوص فوق بالا با نرخ ۱۲ ml/min (جریان ثابت) یا بهینه شده برای ستون (گاز جبرانی هلیوم با نرخ ۱۸ ml/min)	شرایط جریان
یونیزاسیون شعله‌ای، با دمای ۳۹۰°C	آشکارساز
دمای اولیه آون، ۵۰°C، به مدت صفر دقیقه نگه داشته شود، نرخ برنامه دمایی ۱۰°C/min دمای پایانی آون، ۳۸۰°C، به مدت ۱۲ min نگه‌داشته شود زمان تعادل ۲ min	برنامه دمایی آون
۰٫۱ μl تا ۰٫۵ μl	مقدار نمونه
۲٪ جرمی در کربن دی‌سولفید	رقیق‌سازی نمونه
۱٪ جرمی در کربن دی‌سولفید	رقیق‌سازی کالیبراسیون

۹ روش اجرای آزمون

۹-۱ پروتکل مراحل آنالیز، برای رسیدن به حداکثر تجدیدپذیری برای این اندازه‌گیری‌ها، یک برنامه اجرایی از پیش تعیین شده از مراحل آنالیز طراحی شده، تعریف و استفاده کنید. این برنامه شامل: زمان خنک‌سازی آون ستون و تزریق کننده به دمای شروع اولیه، زمان تعادل، تزریق نمونه و شروع سیستم، آنالیز و زمان حفظ دمای پایانی می‌باشد. برای شرایط نوعی به جدول ۲ مراجعه شود.

1 - Oven-track mode

۹-۱-۱ پس از تنظیم شرایط کروماتوگرافی مطابق با الزامات عملکرد، برنامه دمایی ستون را تا حداکثر دمای مورد استفاده افزایش دهید و دما را برای زمان انتخابی نگه دارید. با پیروی از پروتکل مراحل آنالیز ستون را تا دمای شروع اولیه خنک کنید.

۹-۱-۲ در طول سرد کردن و زمان تعادل، سیستم انتگرال گیر و/ یا کامپیوتر را آماده کنید. چنانچه کالیبراسیون زمان بازداری در حال انجام است، از حالت آشکارسازی پیک استفاده کنید. برای جبران نمونه‌ها و خط مبنا (با یا بدون تزریق حلال) از عملیات حالت برش سطح زیر پیک استفاده کنید. چنانچه محاسبات با استفاده از نرم‌افزار انتگرال گیری پیک مطابق زیربند ۱۰-۳-۲ انجام می‌شود، انجام این مرحله ضروری نیست. نرخ برش توصیه شده برای این روش آزمون ۵/۰ Hz (پنج برش بر ثانیه) است. سایر نرخ‌های برش، اگر در گستره ۰/۰۲٪ و ۰/۲٪ زمان بازداری جزء کالیبراسیون نهایی (C₆₀) باشد، ممکن است به کار رود. چنانچه شرایطی برای جمع‌آوری داده‌های برش در محدوده این حدود قبل از تعیین توزیع گستره جوش انجام شده است، از سایر نرخ‌های برش که به دلایل دیگر مورد نیاز است، می‌توان استفاده کرد. شرح جزئیات استفاده از حالت برش در پیوست الف ارائه شده است.

۹-۱-۳ در زمان دقیق تنظیم شده توسط برنامه، مخلوط کالیبراسیون، حلال یا نمونه را درون کروماتوگراف تزریق کنید یا بدون تزریق تهیه کنید (شاهد خط مبنا). در زمان تزریق، چرخه زمانی کروماتوگراف و سیستم اکتساب داده‌های انتگرال گیر و / یا کامپیوتر را راه‌اندازی کنید. پروتکل آنالیز را برای تمام آنالیزهای تکراری بعدی یا کالیبراسیون‌ها دنبال کنید. از آن جایی که تفکیک کامل پیک‌های نمونه انتظار نمی‌رود، تنظیمات حساسیت را در طول آنالیز تغییر ندهید.

۹-۲ **شاهد خط مبنا**، در هر دسته از نمونه‌ها حداقل یک آنالیز شاهد (شاهد خط مبنا) انجام دهید. آنالیز شاهد ممکن است بدون تزریق یا با تزریق حجم حلال معادل به کار رفته با تزریق نمونه، بسته به قابلیت‌های بررسی داده‌های متوالی برای تصحیح خط مبنا/ شاهد انجام شود. آنالیز شاهد معمولاً قبل از آنالیزهای نمونه انجام می‌شود، اما ممکن است در صورتی که بین نمونه‌ها یا در انتهای مراحل نمونه برای تأمین اطلاعات اضافی راجع به عملیات دستگاه یا انتقال نمونه باقی مانده از آنالیزهای نمونه قبلی انجام شود، مفید باشد.

۹-۳ **آزمون شاهد حلال**، از آن جایی که کل مواد موجود در نمونه روغن موتور با فرمولاسیون کامل از ستون شویس نمی‌شود، توصیه می‌شود نمونه‌های روغن پایه بدون بسته‌های افزودنی در بسته نمونه به‌عنوان روغن‌های موتور آزمون شوند. یک شاهد حلال پس از هر بسته نمونه روغن موتور آزمون کنید.

یادآوری - اگر تصحیح خودکار خط مبنا (به یادآوری زیربند ۶-۵-۲ مراجعه شود) به وسیله کروماتوگراف گازی انجام شود، ممکن است به تصحیح بیشتر برش‌های سطح زیر پیک نیاز نباشد. با این حال، اگر یک یکسان‌سازی الکترونیکی پس از جبران

خط مبنا به علامت اضافه شود، ممکن است تصحیح برش سطح زیر پیک اضافی با تفریق یکسان‌سازی^۱ موردنیاز باشد. دستور کارهای دستگاهی خاص را برای تعیین این که آیا یکسان‌سازی روی علامت اعمال می‌شود، مورد بررسی قرار دهید. چنانچه الگوریتم به کار رفته واضح نباشد، اطلاعات سطح زیر پیک برش را برای تعیین این که آیا تصحیح بیشتر لازم است، بررسی کنید. تعیین کنید که آیا هر گونه یکسان‌سازی از طریق بررسی برش‌های سطح زیر پیک تصحیح شده نسبت به برش‌های زمانی آنها که بر شویش هر ماده بازدارنده کروماتوگرافی مقدم هستند، به علامت جبران شده، اضافه شده است یا خیر. چنانچه این برش‌های سطح زیر پیک تصحیح شده (نشان‌دهنده خط مبنا درست)، از صفر منحرف شود، میانگین این برش‌های سطح زیر پیک تصحیح شده را از هر برش سطح زیر پیک تصحیح شده در آنالیز کم کنید.

۹-۴ زمان بازدارنده در مقابل کالیبراسیون نقطه جوش، زمان بازدارنده در مقابل کالیبراسیون نقطه جوش باید با هر بسته نمونه‌های مورد آنالیز انجام شود. یک قسمت مناسب (۰٫۱ μl تا ۰٫۵ μl) از مخلوط کالیبراسیون (زیربند ۶-۷) را با استفاده از پروتکل مراحل آنالیز به کروماتوگراف تزریق کنید. برای تعیین زمان‌های بازدارنده پیک و سطح زیر پیک‌های هر جزء، یک ثبت داده نرمال (آشکارسازی پیک) به دست آورید. چنانچه گزارش توزیع محدوده جوش موردنظر است، زمان ثبت سطح زیر پیک برش را جمع‌آوری کنید. شکل ۱ یک نمودار گرافیکی از آنالیز کالیبراسیون را شرح می‌دهد.

۹-۴-۱ کروماتوگرام مخلوط کالیبراسیون را برای پیک‌های شاهد نامتقارن (شکل توزیع غیرگوسی) بررسی کنید. عدم تقارن اغلب نشان‌دهنده ظرفیت بیش از حد^۲ نمونه در ستون است که موجب جابه‌جایی قله پیک نسبت به پیک‌های فاقد ظرفیت بیش از حد نمونه^۳ می‌شود. شکل ۴ دو بخش حاصل از طرح عمودی از قله پیک به محور زمان (A و B) را نشان می‌دهد. توصیه می‌شود نسبت به دست آمده در ۱/۱۰ ارتفاع پیک به‌طور مطلوب مقدار ۱/۱۰ باشد. اگر ظرفیت نمونه موجود در ستون بیش‌تر از حد مجاز شود، احتمالاً انحراف در اندازه‌گیری زمان بازدارنده و از این‌رو خطا در کالیبراسیون دمای نقطه جوش رخ خواهد داد. بارگذاری فاز مایع ستون تأثیر مستقیم روی اندازه نمونه قابل‌قبول دارد. مخلوط کالیبراسیون را با استفاده از مقدار نمونه کمتر یا محلول با رقت بیشتر برای جلوگیری از توزیع پیک مجدداً آنالیز کنید. محدوده قابل‌قبول انحراف ۰٫۸ تا ۱٫۵ است.

۹-۴-۲ یک جدول کالیبراسیون بر اساس نتایج آنالیز مخلوط کالیبراسیون از طریق ثبت زمان هر پیک حداکثر و دمای نقطه جوش بر حسب درجه سلسیوس برای هر جزء در مخلوط تهیه کنید. دماهای نقطه جوش نرمال پارافین در جدول ۱ فهرست شده‌اند. مثالی از گزارش کالیبراسیون نوعی، نشان‌دهنده زمان‌های بازدارنده و نقاط جوش برای هر نرمال پارافین، در جدول ۳ یافت می‌شود.

1- Offset

2 - Overloading

3 - Non- Overloaded

جدول ۳- گزارش کالیبراسیون نوعی

نقطه جوش °C	زمان بازداری	پیک	نقطه جوش °C	زمان بازداری	پیک
۴۳۱	۱۷,۸۹	N- C ₂₈	۳۶	۰,۱۴	N- C ₅
۴۴۹	۱۹,۱۴	N- C ₃₀	۶۹	۰,۲۰	N- C ₆
۴۶۶	۲۰,۳۲	N- C ₃₂	۹۸	۰,۳۲	N- C ₇
۴۸۱	۲۱,۴۲	N- C ₃₄	۱۲۶	۰,۵۱	N- C ₈
۴۹۶	۲۲,۴۷	N- C ₃₆	۱۵۱	۰,۹۰	N- C ₉
۵۰۹	۲۳,۴۷	N- C ₃₈	۱۷۴	۱,۵۶	N- C ₁₀
۵۲۲	۲۴,۴۱	N- C ₄₀	۱۹۶	۲,۴۸	N- C ₁₁
۵۳۴	۲۵,۳۱	N- C ₄₂	۲۱۶	۳,۵۸	N- C ₁₂
۵۴۵	۲۶,۱۷	N- C ₄₄	۲۳۵	۴,۷۳	N- C ₁₃
۵۵۶	۲۶,۹۹	N- C ₄₆	۲۵۴	۵,۸۸	N- C ₁₄
۵۶۶	۲۷,۷۸	N- C ₄₈	۲۷۱	۷,۰۰	N- C ₁₅
۵۷۵	۲۸,۵۴	N- C ₅₀	۲۸۷	۸,۰۷	N- C ₁₆
۵۸۴	۲۹,۲۷	N- C ₅₂	۳۰۲	۹,۱۱	N- C ₁₇
۵۹۲	۲۹,۹۷	N- C ₅₄	۳۱۶	۱۰,۰۹	N- C ₁₈
۶۰۰	۳۰,۶۴	N- C ₅₆	۳۴۴	۱۱,۹۲	N- C ₂₀
۶۰۸	۳۱,۲۸	N- C ₅₈	۳۶۹	۱۳,۵۸	N- C ₂₂
۶۱۵	۳۱,۹۱	N- C ₆₀	۳۹۱	۱۵,۱۲	N- C ₂₄
۶۲۲	۳۲,۵	N- C ₆₂	۴۱۲	۱۶,۵۵	N- C ₂₆

۹-۵ آماده‌سازی نمونه، قسمت‌های مساوی از نمونه را به صورت یک محلول در حلال مناسب (برای مثال، کربن دی‌سولفید یا سیکلوهگزان) به کروماتوگراف گازی وارد کنید.

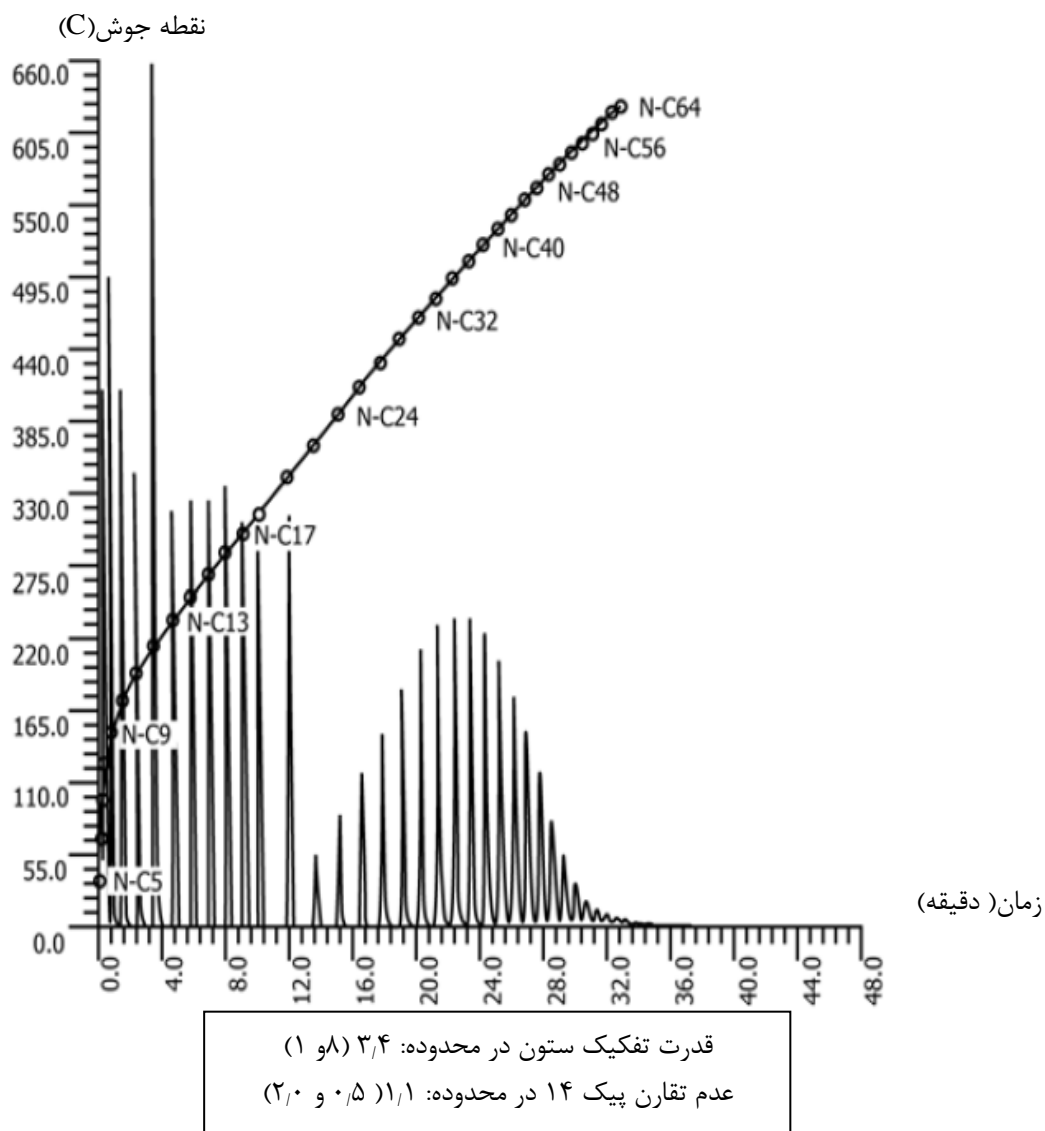
۹-۵-۱ قسمتی از نمونه حدود ۰,۱ g تا ۱ g را درون ویال‌های دارای درپوش پیچی قرار دهید.

۹-۵-۲ همان قسمت نمونه که در زیربند قبل برداشته شده را تا حدود ۲٪ جرمی با حلال رقیق کنید.

۹-۵-۳ درپوش ویال‌ها را درزبندی کنید و برای تهیه یک مخلوط همگن محتویات را به شدت مخلوط کنید.

۶-۹ آنالیز نمونه، با استفاده از پروتکل مراحل آنالیز، یک قسمت از نمونه را درون کروماتوگراف گازی تزریق کنید. زمان ثبت برش پیوسته آنالیز کامل (حالت برش سطح زیرپیک) را جمع‌آوری کنید.

۱-۶-۹ دقت کنید که مقدار تزریق انتخاب شده از محدوده خطی آشکارساز بیشتر نشود. محدوده‌های مقدار نمونه نوعی $0.1 \mu\text{l}$ تا $0.5 \mu\text{l}$ از نمونه رقیق شده، است. توصیه می‌شود حداکثر دامنه علامت نمونه از دامنه علامت مخلوط کالیبراسیون در زیربند ۹-۴-۱ بیشتر نشود.



شکل ۱- رسم منحنی کالیبراسیون نوعی

۱۰ محاسبات

۱-۱۰ زمان‌های بازداری مشاهده شده برای استاندارد کالیبراسیون (مخلوط نرمال پارافین) را در مقابل نقاط جوش نسبی آن‌ها جدول‌بندی کنید. زمان بازداری معادل با دمای 371°C را با استفاده از رگرسیون خطی و درون‌یابی کالیبره کنید.

۱-۱-۱۰ شرح چگونگی کاربرد رگرسیون خطی را می‌توان در بسیاری از کتاب‌های ریاضی یافت. ماشین‌حساب‌های دستی علمی و برنامه‌های نرم‌افزار ممکن است همچنین برای انجام محاسبات به کار روند.

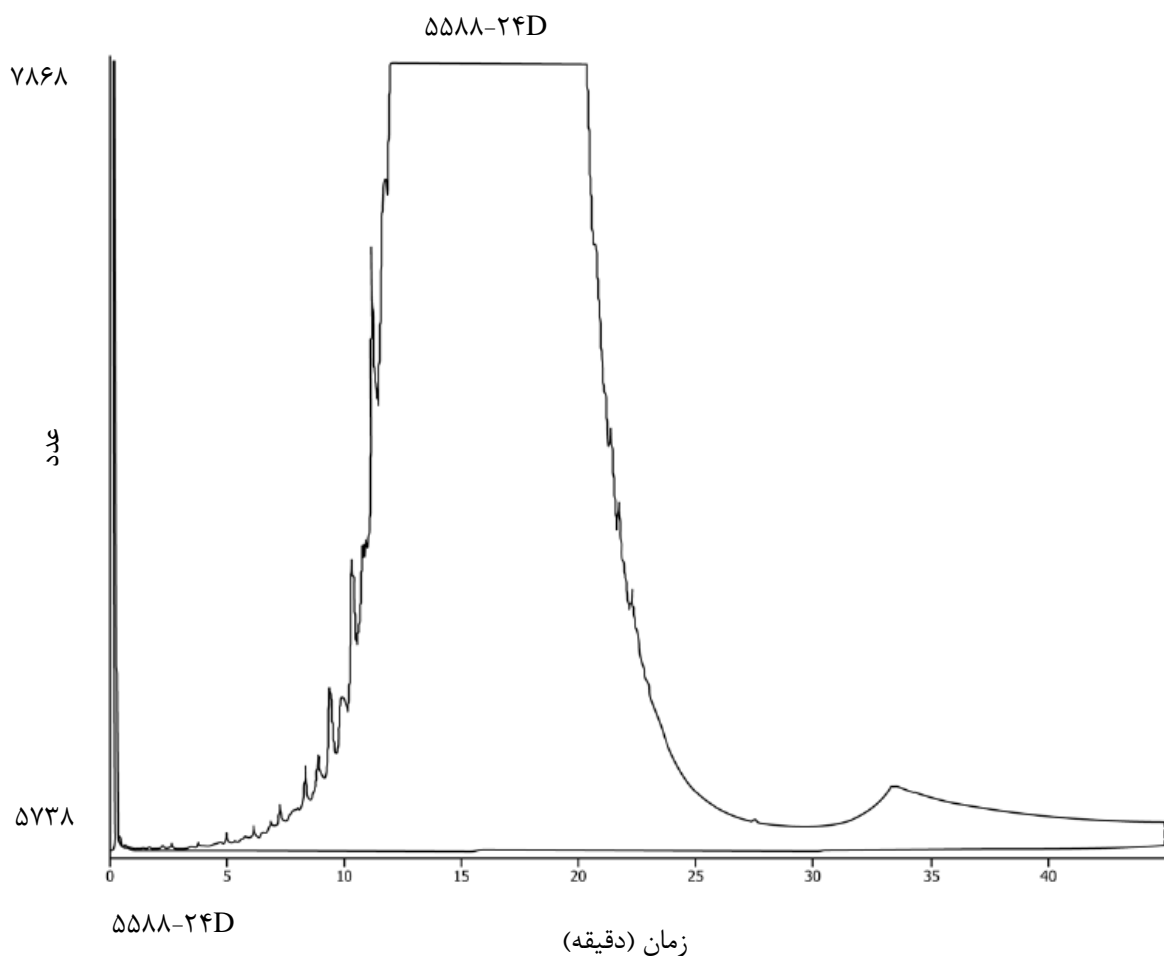
۱-۱۰-۲ آنالیز شاهد (زیربند ۹-۳) را از آنالیز نمونه (زیربند ۹-۶) کم کنید. چنانچه تصحیح خط مبنای خودکار (به یادآوری زیربند ۹-۳ مراجعه شود) به کار می‌رود، این مرحله حذف شود.

۱-۱۰-۳ سطح زیرپیک کل نمونه و سطح زیرپیک را تا زمان بازداری مربوط به دمای 371°C تعیین کنید. این امر ممکن است با استفاده از مجموع برش سطح زیرپیک یا انتگرال‌گیری پیک در سیستم‌های داده کروماتوگرافی تجاری انجام شود. شکل ۲ را برای تعریف خط مبنا نمونه روغن موتور با فرمولاسیون کامل ببینید.

۱-۱۰-۳-۱ در صورت استفاده از مجموع برش سطح زیرپیک، ابتدا علامت به صورت خلاصه شده در پیوست الف با به کار بردن زیربند الف-۱-۱ تا زیربند الف-۱-۳ تهیه شود. در مرحله دوم، روش آزمون بند الف-۴ را تا یافتن ابتدای شویس به کار ببرید و روش آزمون شرح داده شده در بند الف-۵ را برای یافتن انتهای شویس به کار ببرید.

۱-۱۰-۳-۱-۱ برش‌های سطح زیرپیک را از ابتدای شویس نمونه تا آخرین برش سطح زیرپیک یافت شده در انتهای آنالیز با استفاده از خط مبنای افقی رو به جلو جمع کنید. این سطح زیرپیک نمونه کل، C ، است.

۱-۱۰-۳-۱-۲ برش‌های سطح زیرپیک را از ابتدای شویس نمونه تا برش مربوط به زمان بازداری مربوط به دمای 371°C موجود در زیربند ۱-۱۰ جمع کنید. این مجموع سطح زیر پیک‌های نمونه تا دمای حداکثر 371°C ، B ، است.



شکل ۲- تعریف خط مبنای نمونه روغن موتور با فرمولاسیون کامل

۱۰-۳-۲ در صورت استفاده از نرم افزار انتگرال گیری پیک، پارامترهای انتگرال گیری را برای تعیین سطح زیرپیک نمونه کل، C، تنظیم کنید.

۱۰-۳-۲-۱ پارامترهای انتگرال گیری را برای تعیین سطح زیرپیک کل از ابتدای شویش نمونه تا زمان بازداری مربوط به دمای 371°C موجود در زیربند ۱۰-۱ با استفاده از یک خط مبنای افقی رو به جلو تنظیم کنید. این سطح زیرپیک نمونه تا دمای حداکثر 371°C ، B، است.

۱۰-۴ درصد روغن موتور تبخیر شده در دمای 371°C را با استفاده از معادله ۳ تعیین کنید:

$$A = 100 \times B/C \quad (3)$$

که در آن:

A روغن موتور تبخیر شده در دمای 371°C ، بر حسب درصد سطح زیرپیک؛

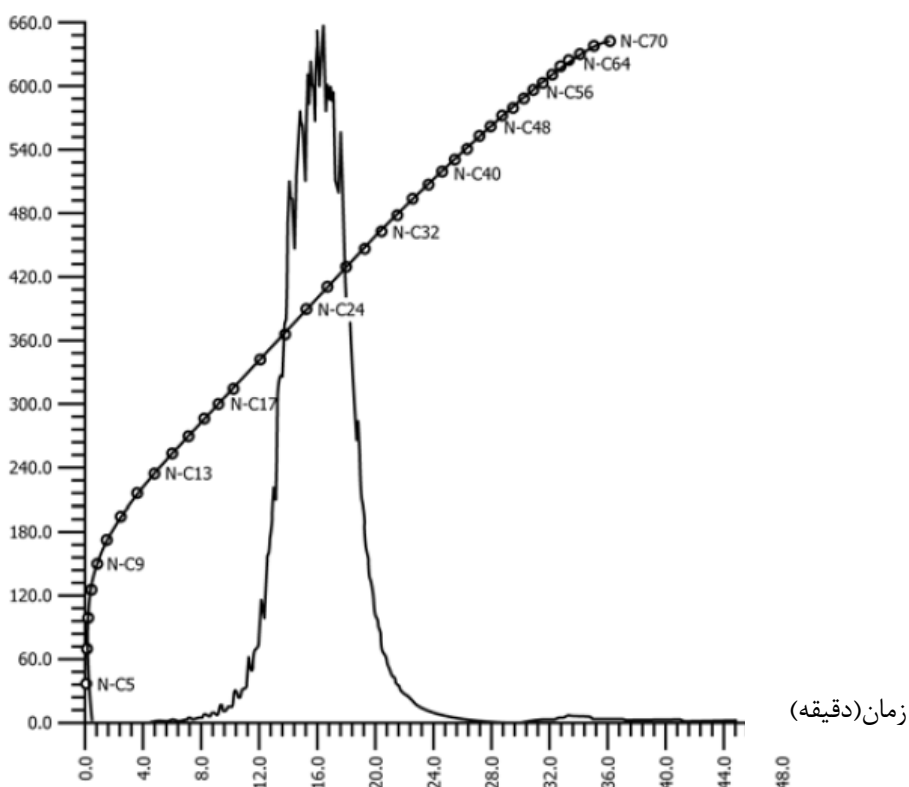
B سطح زیرپیک روغن موتور تا دمای 371°C ؛

C سطح زیرپیک نمونه روغن موتور کل؛

۱۰۰ ضریب برای تبدیل سطح زیرپیک / سطح زیرپیک به درصد سطح زیرپیک می باشد.

۱۰-۵ نتایج را بر حسب درصد سطح زیرپیک روغن تبخیر شده تا دمای 371°C با تقریب $\pm 0.1\%$ گزارش کنید. شکل ۳ گزارشی از فراریت محاسبه شده و کروماتوگرام یک روغن موتور با فرمولاسیون کامل را نشان می دهد.

نقطه



زمان ابتدا: ۰٫۹۹ min	ابتدای سطح علامت: ۵٫۷۳۸ mv
زمان انتها: ۴۴٫۸۲ min	انتهای سطح علامت: ۵٫۷۸۰ mv
سطح زیر پیک: ۱۰۹۶۰٫۸	
عرض برش: ۰٫۳۰ s	
بدون خط مبنای کم شده	

از خاموشی تا دمای $371.1^{\circ}\text{C} = 15.8\%$

شکل ۳- گزارش نوعی نمایش فراریت محاسبه شده و کروماتوگرام روغن موتور با فرمولاسیون کامل

۱۱ مواد مرجع

۱-۱۱ توصیه می‌شود عملکرد این روش آزمون از طریق آنالیز یک ماده مرجع با هر بسته از نمونه‌ها مورد پایش قرار گیرد. مقدار پذیرفته شده ماده مرجع باید از طریق آزمون مشارکتی^۱ به دست آید. دقت مقدار به دست آمده از طریق آزمون راند رابین باید توضیحات دقت در بند ۱۲ این روش آزمون را برآورده کند. مواد مرجع مناسب از طریق تعدادی از تامین‌کنندگان مواد استاندارد در دسترس هستند.

۱۲ دقت و اریبی^۲

۱-۱۲ دقت، دقت این روش آزمون از طریق بررسی‌های آماری داده‌های آزمون بین‌آزمایشگاهی برای نتایج، بین ۱/۸٪ و ۱۹/۸٪ به صورت زیر تعیین شد.

۱-۱-۱۲ تکرارپذیری، اختلاف بین نتایج آزمون متوالی که توسط یک آزمون‌گر با استفاده از وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون یکسان به دست آمده است، در مدت زمان طولانی در عملیات معمول و صحیح روش آزمون، تنها در یک مورد از بیست مورد از $X^{0.5}$ ۰/۱۳۵۲ بیشتر می‌شود که در آن X سطح فراریت است.

۲-۱-۱۲ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه منفرد و مستقل که توسط آزمون‌گرهای مختلف که در آزمایشگاه‌های متفاوت کار می‌کنند، روی مواد آزمون یکسان به دست آمده است، در مدت زمان طولانی تنها در یک مورد از بیست مورد از مقدار $X^{0.5}$ ۰/۶۰۳۶ بیشتر می‌شود که در آن X سطح فراریت است.

۲-۱۲ اریبی، از آنجایی که مقدار درصد تبخیر شده در دمای 371°C با این روش آزمون تعریف شده است، اریبی را نمی‌توان تعیین کرد.

1 - Round robin
2 - Bias

۱۳ گزارش آزمون

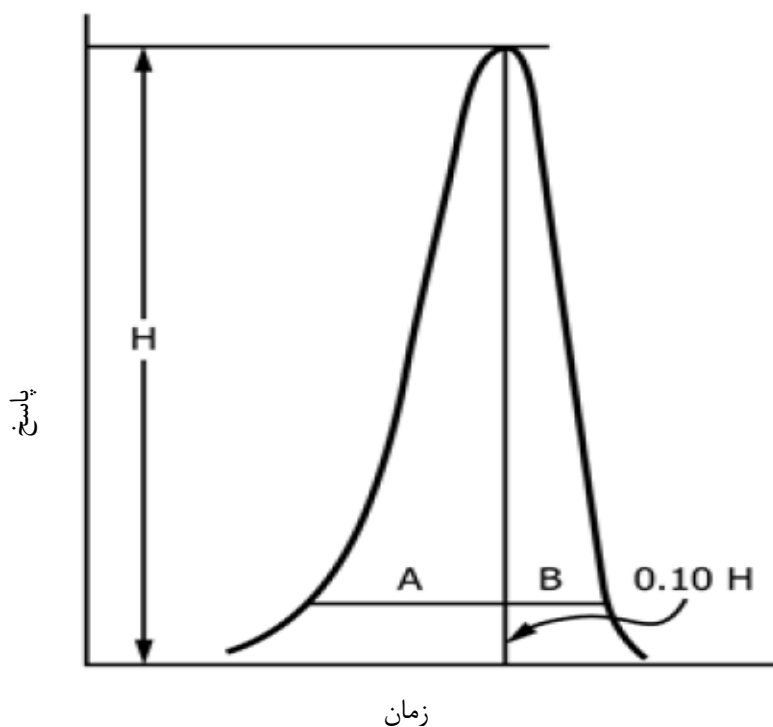
گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۳ روش آزمون استفاده شده با ارجاع به این استاندارد ملی ایران؛

۲-۱۳ جزئیات هر گونه انحرافی که از روش مورد استفاده در این استاندارد مشخص شده باشد؛

۳-۱۳ نام و نام خانوادگی آزمون‌گر؛

۴-۱۳ تاریخ انجام آزمون.



شکل ۴- طرحی از پارامترهای محاسبه عدم تقارن

جدول ۴- دقت این روش آزمون

تجدیدپذیری	تکرارپذیری	فراریت در دمای ۳۷°C %
۰٫۸۵	۰٫۱۹	۲٫۰
۱٫۰۵	۰٫۲۳	۳٫۰
۱٫۲۱	۰٫۲۷	۴٫۰
۱٫۳۵	۰٫۳۰	۵٫۰
۱٫۴۸	۰٫۳۳	۶٫۰
۱٫۶۰	۰٫۳۶	۷٫۰
۱٫۷۱	۰٫۳۸	۸٫۰
۱٫۸۱	۰٫۴۱	۹٫۰
۱٫۹۱	۰٫۴۳	۱۰٫۰
۲٫۰۰	۰٫۴۵	۱۱٫۰
۲٫۰۹	۰٫۴۷	۱۲٫۰
۲٫۱۸	۰٫۴۹	۱۳٫۰
۲٫۲۶	۰٫۵۱	۱۴٫۰
۲٫۳۴	۰٫۵۲	۱۵٫۰
۲٫۴۱	۰٫۵۴	۱۶٫۰
۲٫۴۹	۰٫۵۶	۱۷٫۰
۲٫۵۶	۰٫۵۷	۱۸٫۰
۲٫۶۳	۰٫۵۹	۱۹٫۰

پیوست الف

(آگاهی دهنده)

محاسبات نرم‌افزاری توزیع نقطه جوش

یادآوری - این پیوست برای کاربرانی که نرم‌افزارهای توزیع نقطه جوش را در انجام محاسبات این روش آزمون به کار می‌برند، اضافه شده است. گزارش تحقیقاتی RR:D02-1451 نشان داد که اکثر شرکت‌کنندگان، این روش محاسبه را به کار می‌برند.

الف-۱ الزامات نرخ اکتساب

الف-۱-۱ تعداد برش‌های موردنیاز در ابتدای اکتساب داده‌ها بستگی به متغیرهای کروماتوگرافی از قبیل جریان ستون، ضخامت فیلم ستون و دمای اولیه ستون و همچنین طول ستون دارد. علاوه بر این، سطح علامت آشکارساز در دمای اولیه آنالیز باید تا حد ممکن پایین باشد. سطح علامت آشکارساز برای علامت نمونه و شاهد در ابتدای عملیات باید مشابه صفر کردن کافی علامت‌ها باشد.

الف-۱-۲ تکرار نمونه‌برداری باید به گونه‌ای تنظیم شود که حداقل تعداد قابل توجهی از برش‌ها قبل از شروع شویش نمونه یا حلال به دست آید. برای مثال، چنانچه زمان شروع شویش نمونه، 0.06 min ($3/6 \text{ S}$) است، با نرخ نمونه‌برداری 5 Hz ، هجده برش به دست آید. گرچه، با نرخ نمونه‌برداری 1 Hz تنها $3/6$ برش به دست می‌آید که برای صفر کردن علامت‌ها کافی نیست. به جای تعیین تعداد برش، انتخاب یک بخش زمان اولیه یعنی یک یا دو ثانیه مهم است. مطمئن شوید که کمترین تعداد برش، پنج یا بیشتر است.

الف-۱-۳ تصدیق کنید که عرض برش به کار رفته برای اکتساب کروماتوگرام نمونه برابر عرض برش به کار رفته برای اکتساب کروماتوگرام شاهد است.

الف-۲ یکسان‌سازی کروماتوگرام‌ها برای نمونه و شاهد، یک یکسان‌سازی برش برای کروماتوگرام نمونه و کروماتوگرام شاهد انجام دهید. این عملیات ضروری است به گونه‌ای که علامت از جابه‌جایی آن از مبدا تصحیح شود. این از طریق تعیین میانگین یکسان‌سازی برش از برش‌های تجمعی در اولین بخش (که s اول است) و انجام محاسبه انحراف استاندارد برای اولین برش‌های N تجمعی قابل دست‌یابی است. این برای علامت نمونه و علامت خط مبنا انجام می‌شود.

الف-۲-۱ یکسان‌سازی نمونه

الف-۲-۱-۱ میانگین یکسان‌سازی برش کروماتوگرام نمونه را با استفاده از اولین ثانیه برش‌های به دست آمده، محاسبه کنید. مطمئن شوید که هیچ نمونه‌ای در طول این زمان شویش نمی‌شود و تعداد برش‌های

به دست آمده کمتر از پنج است. هر یک از برش‌های N اول انتخابی که در محدوده یک انحراف استاندارد از میانگین و محاسبه میانگین نیستند را خارج کنید. این کار هر سطح زیرپیک را که به علت آشفستگی احتمالی خط مبنا ناشی از تزریق است، حذف می‌کند.

الف-۲-۱-۲ میانگین یکسان‌سازی برش را از تمام برش‌های کروماتوگرام نمونه کم کنید. برش‌های منفی را روی صفر تنظیم کنید. این صفر کروماتوگرام خواهد بود.

الف-۲-۲ یکسان‌سازی شاهد

یادآوری- در صورتی که با استفاده از تصحیح خط مبنای الکترونیک، بند الف-۴ را انجام می‌دهید، به شدت توصیه می‌شود که روش یکسان‌سازی در برش‌های به دست آمده از طریق آزمون شاهد با یا بدون حلال بر اساس چگونگی نمونه تهیه شده به کار رود. از این برش‌های شاهد به دست آمده برای یکسان‌سازی یا محاسبات صفر استفاده کنید.

الف-۲-۳ زیربند الف-۲-۱ را با استفاده از جدول آزمون شاهد تکرار کنید.

الف-۳ یکسان‌سازی کروماتوگرام نمونه با کروماتوگرام شاهد، از هر برش در جدول کروماتوگرام نمونه با برش مربوط به آن در جدول کروماتوگرام شاهد کم کنید. برش‌های منفی را روی صفر تنظیم کنید.

الف-۴ تعیین شروع زمان شویش نمونه

الف-۴-۱ محاسبه سطح زیرپیک کل، تمام برش‌های تصحیح شده در جدول را اضافه کنید. اگر نمونه آنالیز شده، یک پیک حلال دارد؛ سطح زیرپیک شمارش را از نقطه‌ای شروع کنید که پیک حلال به طور کامل شویش می‌شود. در غیر این صورت، در اولین قطعه تصحیح شده شروع کنید.

الف-۴-۲ محاسبه نرخ تغییر بین هر دو برش سطح زیرپیک متوالی، تنظیم برش در زیربند الف-۴-۱ را شروع کرده و ادامه دهید. نرخ تغییر از طریق کم کردن سطح زیرپیک برش از سطح زیرپیک بلافاصله قبل از برش و تقسیم بر عرض برش به دست می‌آید. زمانی که در آن نرخ تغییر اولیه 0.001 بر ثانیه از سطح زیرپیک کل (زیربند ۱۰-۴ را ببینید) بیشتر باشد، به عنوان شروع زمان شویش نمونه تعریف شده است. به منظور کاهش احتمال نوفه یا اسپایک الکترونیکی که اشتباه‌ها نشان‌دهنده شروع شویش نمونه است، میانگین برش یک ثانیه می‌تواند به جای برش منفرد به کار رود. برای خط مبناهای با نوفه بیشتر، یک میانگین برش بزرگتر از یک ثانیه ممکن است مورد نیاز باشد.

الف-۵ تعیین پایان زمان شویش نمونه

الف-۵-۱ محاسبه نرخ تغییر بین هر دو برش سطح زیرپیک متوالی، را در انتهای عملیات شروع کرده و ادامه دهید. نرخ تغییر از طریق کم کردن سطح زیرپیک برش از سطح زیرپیک بلافاصله قبل از برش و تقسیم بر عرض برش به دست می‌آید. زمانی که در آن نرخ تغییر اولیه $\% 0.10001$ بر ثانیه از سطح زیرپیک کل (زیربند الف-۴-۱ را ببینید) باشد، به عنوان پایان زمان شویش نمونه تعریف شده است به منظور کاهش احتمال نوفه یا اسپایک الکترونیکی که اشتباهها نشان دهنده شروع شویش نمونه است، میانگین برش یک ثانیه می‌تواند به جای برش منفرد به کار رود. برای خط مبناهای با نوفه بیشتر، یک میانگین برش بزرگتر از یک ثانیه ممکن است موردنیاز باشد.

الف-۶ محاسبه سطح زیرپیک کل نمونه، تمام برش‌ها از برش مربوط به زمان شروع شویش نمونه تا برش مربوط به زمان پایان شویش نمونه را اضافه کنید، این سطح زیرپیک کل نمونه، C ، است.

الف-۷ سطح زیرپیک نمونه تا دمای 371°C ، تمام برش‌ها از برش مربوط به زمان شروع شویش نمونه تا برش مربوط به زمان بازداري مربوط به دمای 371°C را اضافه کنید، این سطح زیرپیک نمونه، B ، است.

الف-۸ درصد روغن موتور تبخیر شده در دمای 371°C را با استفاده از معادله ۳ تعیین کنید.