



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

INSO

9361

1st. Revision

2015

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۹۳۶۱

تجدید نظر اول

۱۳۹۲

فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری
DIPE، TAME، ETBE، MTBE
و الکل‌های C₁ تا C₄ در بنزین به روش
کروماتوگرافی گازی (GC)

Petroleum products -Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and c₁ to c₄ alcohol in gasoline by gas chromatography

ICS: 75.160.20

بهنام 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 حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران 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 وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها 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 و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین‌ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند 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 می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکترونیک (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 مصرف کنندگان، 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 نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاهها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسائل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه 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 یکاهای کالیبراسیون (واسنجی) وسائل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبهای 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 (Organization Internationale de Métrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

**کمیسیون فنی تدوین استاندارد
"فرآوردهای نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری DIPE، TAME، MTBE،
الکل و الکل‌های C₁ تا C₄ در بنزین به روش کروماتوگرافی گازی (GC)"**

سمت و / یا نمایندگی

رئیس:

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

نوروزی، محمد
(دکتری شیمی معدنی)

دبیر:

اداره کل استاندارد استان کرمانشاه

دارایی پورکلهر، زیلا
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

شرکت شیمی دارویی دارو پخش

پورحسین، علیرضا
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

زنجیری، اسماعیل
(کارشناسی ارشد شیمی کاربردی)

شرکت پالایش نفت کرمانشاه

شافعی، آزیتا
(لیسانس شیمی)

دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه

فخری، کامبیز
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی

قاسمی، جهانبخش
(دکتری شیمی تجزیه)

اداره کل استاندارد استان لرستان

قنبrian، مرضیه
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

نادری زاده، سارا
(کارشناسی ارشد شیمی پلیمر)

هاشمی، مجید

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

(دکتری شیمی آلی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
۵	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ اصول روش
۵	۵ اهمیت و کاربرد
۶	۶ وسایل
۱۲	۷ مواد و / یا واکنشگرها
۱۱	۸ آماده‌سازی پرکننده ستون
۱۲	۹ نمونه‌برداری
۱۲	۱۰ تهییه ستون پر شده میکرو TCEP
۱۳	۱۱ آماده‌سازی دستگاه و تعیین شرایط
۱۵	۱۲ کالیبراسیون و استانداردسازی
۲۱	۱۳ روش آزمون
۲۲	۱۴ محاسبات و ارائه گزارش
۲۴	۱۵ دقت و اربیتی
۲۸	پیوست الف (اطلاعاتی) - هیدروکربن‌های مزاحم

پیش‌گفتار

استاندارد "فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری DIPE، TAME، ETBE، MTBE" ترشیو آمیل الكل و الكل‌های C₁ تا C₄ در بنزین به روش کروماتوگرافی گازی (GC)" نخستین بار در سال ۱۳۸۶ تدوین شد. این استاندارد بر اساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط سازمان ملی استاندارد ایران و تأیید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدید نظر قرار گرفت و در سی و پنجمین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۹۳/۱۰/۳۰ 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.

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

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۶۱: سال ۱۳۸۶ است.

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

ASTM D4815-13, Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C₁ to C₄ Alcohol in Gasoline by Gas Chromatography

فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری DIPE، TAME، ETBE، MTBE

ترشیو آمیل الکل و الکل‌های C₁ تا C₄ در بنزین به روش کروماتوگرافی گازی (GC)

هشدار - استفاده از این استاندارد می‌تواند روش‌ها، تجهیزات و مواد خطرناکی را در برگیرد. این استاندارد همه مسائل ایمنی را مشخص نمی‌کند، لذا مسئولیت ایجاد تمهیدات و امکانات مربوط به ایمنی، سلامت، تعیین قابلیت اجرا و محدودیت‌ها با کاربر این استاندارد است.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش شناسایی و اندازه‌گیری اترها و الکل‌ها در بنزین با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی است. این روش برای اندازه‌گیری مตیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE)، اتیل ترشیو بوتیل اتر (ETBE)، ترشیو آمیل متیل اتر (TAME)، دی ایزو پروپیل اتر (DIPE)، متانل، اتانل، ایزو پروپانل، پروپانل نرمال، ایزو بوتانل، ترشیو بوتانل، بوتانل نوع دوم، بوتانل نرمال و ترشیو پنتانل (ترشیو آمیل الکل) کاربرد دارد.

۱-۱ اترها به طور جداگانه (خاص)^۱ از ۰/۲۰ تا ۲۰/۰ درصد جرمی و الکل‌ها به طور جداگانه از ۰/۲۰ تا ۱۲/۰ درصد جرمی اندازه‌گیری می‌شوند. معادلات مورد نیاز برای تبدیل درصد جرمی اکسیژن به درصد حجمی ترکیب‌های ویژه، ارائه شده‌اند. در غلظت‌های کمتر از ۰/۲۰ درصد جرمی، امکان تداخل هیدروکربن‌ها با بعضی از اترها و الکل‌ها وجود دارد. حد گزارش ۰/۲۰ درصد جرمی، برای بنزین‌های حاوی بیش از ۱۰ درصد حجمی اولفین، آزمایش شده است. برای بنزین‌های که بیش از ۱۰ درصد حجمی اولفین دارند، مزاحمت ممکن است بزرگ‌تر از ۰/۲۰ درصد جرمی باشد. در پیوست الف-۱، کروماتوگرام مزاحمت مشاهده شده برای بنزینی شامل ۱۰ درصد حجمی اولفین، نشان داده شده است.

یادآوری ۱ - سوخت‌های پایه الکلی، مانند^۲ M-85 و E-85، محصولات MTBE، اتانل و الکل‌های تقلیلی^۳، با این روش، اندازه‌گیری نمی‌شوند. مقدار متانل سوخت M-85 فراتر از محدوده عملیاتی سیستم است.

1- Indivitual

۲- این سوخت‌ها بر پایه الکل‌های سیک مانند متانل، اتانل و پروپانل هستند و امروزه در سطح وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرند.

3- Denatured

یادآوری ۲- با استفاده از این روش، بنزن قابل شناسایی است ولی نمی‌توان آن را به وسیله این روش به طور کمی اندازه‌گیری کرد. بنابراین بنزن باید با استفاده از روش تجزیه‌ای دیگری اندازه‌گیری شود (مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۷۲۴۰، یا استاندارد ASTM D3606).

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای 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 تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

- ۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۵۴، اندازه‌گیری آب با معرف کارل فیشر.
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷، فرآورده‌های نفتی - اندازه‌گیری چگالی، چگالی نسبی (وزن مخصوص) یا گرانش API نفت خام و فرآورده‌های نفتی به وسیله چگالی‌سنج - روش آزمون.
- ۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹، روش‌های نمونه‌برداری دستی از مواد و فرآورده‌های نفتی.
- ۴-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۷۲۴۰، بنزین-اندازه‌گیری آروماتیک‌ها-روش کروماتوگرافی گازی.
- ۵-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲، تعیین چگالی و چگالی نسبی مایعات با استفاده از چگالی‌سنج با نمایشگر عددی - روش آزمون

2-6 ASTM D 3606, Test method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas chromatography

2-7 ASTM D4307, Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات، تعاریف و علائم اختصاری زیر به کار می‌رود:
در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود.

۱-۳

رابط با حجم کم^۱

یک واحد خاص اتصال دهنده، برای اتصال دو لوله با قطر داخلی ۱/۶ mm و کمتر است. گاهی اوقات از این رابط به عنوان یک واحد با حجم مرده صفر (حجم بسیار کم) نام برده می‌شود.

۲-۳

ترکیب اکسیژن دار

هر ترکیب آلی اکسیژن دار که می‌تواند به عنوان سوخت یا مکمل‌های سوخت^۲ به کار رود، به عنوان مثال انواع الکل‌ها و اترها.

۳-۳

نسبت تقسیم^۳

نسبت جریان کل گاز حامل در ورودی نمونه به جریان گاز حامل در ستون مؤینه، در دستگاه کروماتوگرافی گازی مؤینه، است که به وسیله معادله ۱ محاسبه می‌شود.

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

که در آن:

S سرعت جریان در خروجی شکافنده^۴؛ و

C سرعت جریان در خروجی ستون، است.

۴-۳

ترشیو آمیل الکل^۵ - ترشیو پنتانول

۵-۳

$DIPE$ دی ایزو پروپیل اتر^۶

1- Low volume connector

2- Fuel supplement

3- Split ratio

4- Spelitter vent

5- $(CH_3)_2-C(OH)-CH_2-CH_3$

6- $CH(CH_3)_2-O-CH(CH_3)_2$

۶-۳

^۱ اتیل ترشیو بوتیل اتر **ETBE**

۷-۳

^۲ متیل ترشیو بوتیل اتر **MTBE**

۸-۳

^۳ ترشیو آمیل متیل اتر **TAME**

۹-۳

TCEP

۱، ۲، ۳- تریس-۲- سیانو اتوکسی پروپان^۴ که به عنوان فاز ثابت مایع در دستگاه کروماتوگرافی گازی به کار می‌رود (ستون قطبی).

۱۰-۳

^۵ **WCOT**

نوعی ستون مؤینه مخصوص کروماتوگرافی گازی است که به وسیله پوشش دادن لایه داخلی ستون مؤینه با فیلم نازکی از فاز ساکن تهیه می‌شود (ستون غیر قطبی).

۴ اصول روش

۱-۴ یک استاندارد داخلی مناسب، مانند ۱، ۲- دی متوكسی اتان (اتیلن گلیکول دی متیل اتر) به نمونه اضافه و سپس به کروماتوگرافی گازی مجهز به دو ستون و یک شیر تعویض ستون، تزریق می‌شود. نمونه ابتدا از یک ستون قطبی TCEP عبور داده می‌شود. هیدروکربن‌های سبک‌تر به سمت خروجی هدایت شده و هیدروکربن‌های سنگین‌تر و اکسیژن‌دار نگه داشته می‌شوند.

-
- 1- CH₃-CH₂-O-C(CH₃)₃
 - 2- CH₃-O-C(CH₃)₃
 - 3- CH₃-O-CH₂-C(CH₃)₃
 - 4- 1,2,3-tris-2-cyanoethoxypropane
 - 5- Wall coated open tubular

۲-۴ بعد از متیل سیکلو پنتان، و قبل از شویش MTBE و DIPE از ستون قطبی TCEP، شیر برای پس زنی^۱ ترکیب‌های اکسیژن‌دار به ستون غیرقطبی WCOT، تنظیم^۲ می‌شود. قبل از شویش هر یک از اجزاء هیدروکربنی اصلی، ابتدا الكل‌ها و اترها به ترتیب نقطه جوش از ستون غیرقطبی WCOT شسته و خارج می‌شوند.

۳-۴ بعد از شویش بنزن و TAME از ستون غیرقطبی، شیر تعویض ستون جهت پس زنی هیدروکربن‌های سنگین به موقعیت اصلی‌اش بر می‌گردد.

۴-۴ ترکیب‌های شسته شده به وسیله آشکارساز یونش شعله‌ای یا آشکارساز هدایت گرمایی، شناسایی می‌شوند. پاسخ آشکارساز متناسب با غلظت اجزاء بر اساس مساحت پیک‌ها تعیین شده و غلظت هر جزء با توجه به استاندارد داخلی محاسبه می‌شود.

۵ اهمیت^۳ و کاربرد

۱-۵ اترها و الكل‌ها برای افزایش عدد اکتان و همچنین کاهش انتشار آلاینده‌های زیست محیطی می‌توانند به بنزین اضافه شوند. تعیین نوع و غلظت مواد اکسیژن‌دار اضافه شده به بنزین به گونه‌ای است که بنزین نهایی مشخصات و کیفیت مورد نیاز را داشته باشد. عملکرد سوخت، فشار بخار، جدایی فاز^۴، ترکیب‌های حاصل از احتراق و آلاینده‌های ناشی از تبخیر، مواردی هستند که در مورد سوخت‌های اکسیژن‌دار قابل توجه می‌باشند.

۲-۵ این روش آزمون برای کنترل کیفیت بنزین در فرآیند تولید و همچنین تعیین مواد افزودنی اکسیژن‌دار بنزین و یا آلاینده‌های خارجی، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

-
- 1- Backflush
 - 2- Switching
 - 3- Significance
 - 4- Phase separation

جدول ۱- ثابت‌های فیزیکی مربوطه و مشخصات بازداری برای ستون‌های TCEP/WCOT
که مطابق با جدول ۲ تنظیم شده‌اند.

ماده	زمان بازداری (دقیقه)	زمان بازداری نسبی		جرم مولکولی	چگالی نسبی در ۱۵,۵۶ / ۱۵,۵۶ °C
		DME=1.00	MTBE=1.00		
آب	۲/۹۰	۰/۵۸	۰/۴۳	۱۸/۰	۱/۰۰۰
متانل	۳/۱۵	۰/۶۳	۰/۴۶	۳۲/۰	۰/۷۹۶۳
اتانل	۳/۴۸	۰/۶۹	۰/۵۱	۴۶/۱	۰/۷۹۳۹
ایزو پروپانل	۳/۸۳	۰/۷۶	۰/۵۶	۶۰/۱	۰/۷۸۹۹
ترشیو بوتانل	۴/۱۵	۰/۸۲	۰/۶۱	۷۴/۱	۰/۷۹۲۲
پروپانل نرمال	۴/۵۶	۰/۹۰	۰/۶۷	۶۰/۱	۰/۸۰۸۰
متیل ترشیو بوتیل اتر	۵/۰۴	۱/۰۰	۰/۷۴	۸۸/۲	۰/۷۴۶۰
بوتانل نوع دوم	۵/۳۶	۱/۰۶	۰/۷۹	۷۴/۱	۰/۸۱۱۴
دی ایزو پروپیل اتر	۵/۷۶	۱/۱۴	۰/۸۵	۱۰۲/۲	۰/۷۲۸۲
ایزو بوتانل	۶/۰۰	۱/۱۹	۰/۸۸	۷۴/۱	۰/۸۰۵۸
اتیل ترشیو بوتیل اتر	۶/۲۰	۱/۲۳	۰/۹۱	۱۰۲/۲	۰/۷۴۵۲
ترشیو پنتانول	۶/۴۳	۱/۲۸	۰/۹۵	۸۸/۱	۰/۸۱۷۰
۱، ۲ دی متوكسی اتان (DME)	۶/۸۰	۱/۳۵	۱/۰۰	۹۰/۱	۰/۸۷۲۰
بوتانل نرمال	۷/۰۴	۱/۴۰	۱/۰۴	۷۴/۱	۰/۸۱۳۷
ترشیو آمیل متیل اتر	۸/۱۷	۱/۶۲	۱/۲۰	۱۰۲/۲	۰/۷۷۵۸

۶ وسایل

علاوه بر وسایل معمول آزمایشگاهی وسایل زیر نیز مورد نیاز است.

۱-۶ کروماتوگراف

برای این آزمون، هر سیستم کروماتوگرافی گازی که قادر به تفکیک مناسب و کافی الكلها و اترهای اختصاصی ذکر شده در جدول ۱ باشد، می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. دستگاه کروماتوگرافی گازی که تحت شرایط ذکر شده در جدول ۲ بتواند عمل کند و دارای سیستم تعویض ستون و سیستم پس‌زنی مطابق شکل ۱ باشد، قابل قبول خواهد بود. کنترل کننده‌های جریان گاز حامل نیز باید توانایی کنترل دقیق سرعت‌های کم جریان مورد نیاز را دارا باشند (مطابق جدول ۲). دستگاه‌های کنترل فشار و فشارسنج‌ها نیز باید قادر به کنترل دقیق فشارهای مورد نیاز باشند.

۱-۶ آشکارساز

آشکارساز هدایت گرمایی (TCD)^۱ یا آشکارساز یونش شعله‌ای (FID)^۲ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. این سیستم باید حساسیت و پایداری کافی به منظور ثبت حداقل انحراف ۲ میلی‌متری در یک نسبت سیگنال به نویز (S/N) حداقل از ۵ به ۱ برای ۰/۰۰۵ درصد حجمی غلظت یک ترکیب اکسیژن‌دار را دارا باشد.

جدول ۲ - شرایط عملکرد کروماتوگرافی

گاز حامل: هلیم		جريان (ml/min)		دهماها (°C)
(۱/۰-۳/۰) μl^{A}	اندازه نمونه، نسبت شکاف	۷۵ ۵	به محل تزریق ستون	۶۰ ۲۰۰
۱۵:۱ (۰/۲-۰/۳) min	شیر پس‌زنی، زمان تنظیم مجدد شیر،	۳ ۱۸	جريان کمکی ^۱ جريان جبرانی ^۲	۲۰۰ ۲۵۰
(۸-۱۰) min (۱۸-۲۰) min	کل زمان آتالیز،			FID آشکارساز شیر

^A مقدار نمونه به صورتی انتخاب می‌شود که الكل‌ها بین ۰/۲۰ تا ۰/۲۰ درصد جرمی و اترها بین ۰/۰۰ تا ۰/۰۰ درصد جرمی از ستون عبور داده شوند و به صورت خطی در آشکارساز اندازه‌گیری شوند. در بیشتر موارد، نمونه به مقدار یک میکرولیتر تزریق می‌شود.

1- Auxillary
2- Makeup

۲-۶ شیر پس‌زنی و تعویض^۳

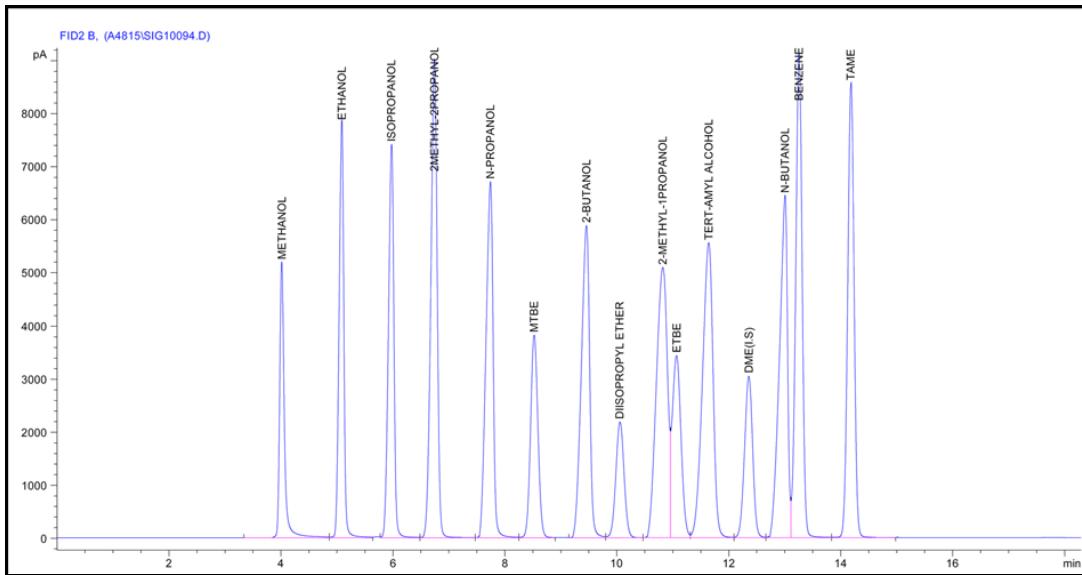
شیری که در داخل گرم کن ستون کروماتوگرافی گازی قرار می‌گیرد و توانایی ارائه عملکردهای شرح داده شده در بند ۱۱ و مشخصات نمایش داده شده در شکل ۱ را دارد. این شیر باید دارای طراحی مناسب با حجم کم بوده و نقش مهمی در خرابی^۴ کروماتوگرافی نداشته باشد.

1-Thermal conductivity detector

2- Flame ionization detector

3- Switching and Backflushing Valve

4- Deterioration



یادآوری – به کارگیری آشکارساز B اختیاری است و برای سادهسازی تنظیم زمان قطع کردن استفاده می‌شود.

شکل ۱- تجزیه ترکیبات اکسیژن دار در بنزین به وسیله سیستم کروماتوگرافی

۱-۲-۱-۶ اتصالات

اتصالات $1\frac{1}{16}$ mm (۱/۱۶ اینچ). این شیر مخصوص برای اکثر آزمون‌ها جهت بهبود موضوع بند ۱۵ به کار می‌رود.

۲-۲-۱-۶ اتصالات

اتصالات $0\frac{1}{32}$ mm (۰/۳۲ اینچ). این شیر جهت استفاده با ستون‌های دارای قطر داخلی $0\frac{3}{32}$ mm و کوچک‌تر توصیه می‌شود.

۳-۲-۱-۶ بعضی از دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی مجهر به یک گرم‌کن کمکی^۱ به منظور در برگرفتن شیر و ستون قطبی می‌باشند. در این گونه سیستم‌ها، ستون غیرقطبی در گرم‌کن اصلی قرار می‌گیرد و درجه حرارت را به منظور بهینه کردن تفکیک مواد اکسیژن‌دار، می‌توان تنظیم کرد.

۳-۱-۶ برای اطمینان از تکرارپذیری زمان‌های تعویض^۱ باید شیر تعویض خودکار، مورد استفاده قرار گیرد. این وسیله باید با زمان‌های تزریق و جمع‌آوری اطلاعات همزمان شود (یعنی به طور همزمان هر سه فرآیند با هم شروع به کار کنند).

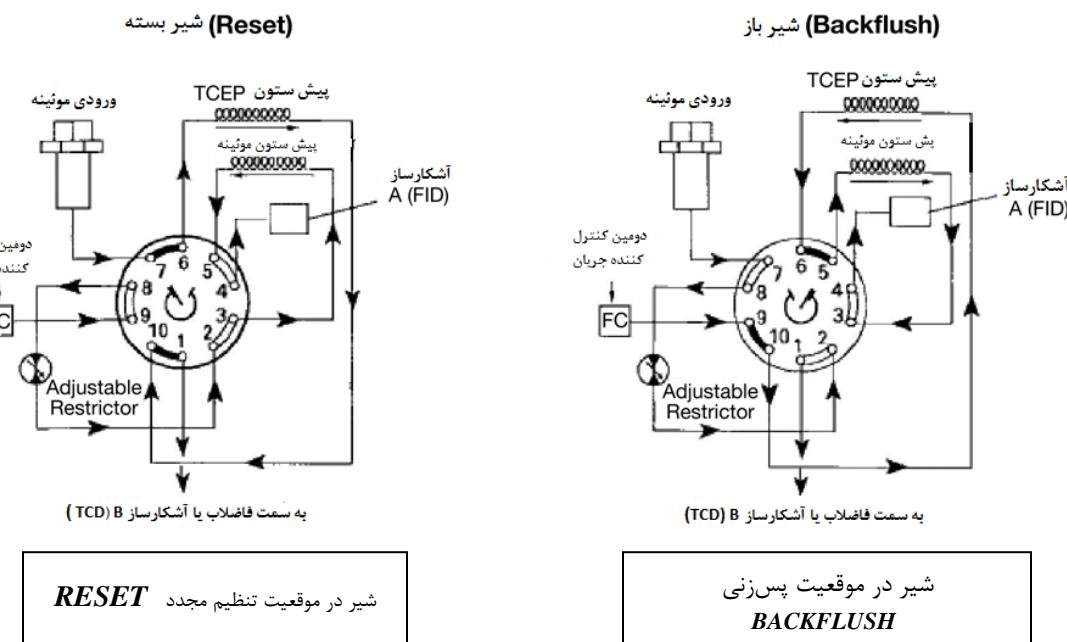
1- Auxiliary oven

۴-۱-۶ سیستم تزریق

اگر در کروماتوگراف از ستون‌های مؤینه یا آشکارساز یونش شعله‌ای استفاده می‌شود باید دستگاه کروماتوگرافی به یک سیستم ورودی انشعابی^۲ مجهز باشد. وجود این سیستم شکافت تزریق، برای باقی ماندن مقدار واقعی نمونه کروماتوگرافی شده طبق محدودیت ستون و بازده بهینه و خطی آشکارساز، لازم است.

۱-۴-۱-۶ بعضی از کروماتوگراف‌های گازی مجهز به دستگاه نمونه‌برداری و تزریق نمونه خودکار هستند که نمونه را در مقادیر کم تزریق می‌کنند. این گونه سیستم‌های تزریق، به شرطی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که مقدار نمونه، طبق محدودیت ستون و بازده بهینه و خطی آشکارساز قرار گیرد.

۲-۴-۱-۶ سرنگ‌های میکرولیتری، تزریق کننده‌ای سرنگی خودکار و شیرهای نمونه‌برداری مایع به صورت رضایت‌بخش برای وارد کردن نمونه‌هایی که معرف کل نمونه می‌باشند به داخل ورودی کروماتوگرافی گازی به کار می‌روند.



شکل ۲- آنالیز ترکیب اکسیژن دار در بنزین، شکل شماتیک سیستم کروماتوگرافی

1- Swicching times

2- Splitting -type inlet device

۲-۶ وسایل برای ارائه داده‌ها و محاسبات

۲-۶-۱ ثبات

از یک پتانسیومتر ثبت‌کننده یا معادل آن با یک منحنی‌ساز mv ۵ یا کمتر با مقیاس کامل^۱ می‌تواند برای پایش^۲ سیگنال آشکارساز استفاده کرد. زمان پاسخ مقیاس کامل باید حدود ۵ ۱ یا کمتر، با حساسیت کافی و پایدار طبق شرایط مورد نیاز بخش ۱-۱-۶ باشد.

۲-۶-۲ انتگرال‌گیر یا رایانه

دستگاهی جهت تعیین پاسخ‌های آشکارساز است. ارتفاع یا مساحت پیک‌ها می‌تواند توسط رایانه، انتگرال‌گیر الکترونیکی یا تکنیک‌های دستی اندازه‌گیری شوند.

۳-۶ ستون‌ها

دو نوع ستون به شرح ذیل:

۳-۶-۱ ستون قطبی

این ستون عمل پیش جداسازی ترکیبات اکسیژن‌دار از هیدروکربن‌های فرآر در محدوده نقطه جوش یکسان را انجام می‌دهد. سپس ترکیبات اکسیژن‌دار و هیدروکربن‌های باقی‌مانده به ستون غیرقطبی (مطابق بند ۳-۶-۲) برگردانده می‌شوند. هر نوع ستونی با گزینش‌پذیری و کارایی کروماتوگرافی بهتر یا معادل بند ۱-۳-۶ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. ستون به جزء در مواردی که در آون (گرم‌کن) کمکی مجزا طبق بند ۶-۱-۱، قرار داده شود، باید در همان دمای مورد نیاز برای ستون غیرقطبی (مطابق بند ۳-۶-۲) عمل کند.

۳-۶-۱-۱ ستون پوشده میکرو "TCEP"

لولهای با طول ۵۶۰ mm (۲۲ اینچ) و قطر خارجی $1\frac{1}{16}$ mm (۰,۷۶ mm) (۰,۰۴۰ اینچ) از جنس استیل که با ۰,۱۵ تا ۰,۱۴ گرم TCEP ۲۰ درصد (جرمی/جرمی) بر روی جاذب کروموزرب (AWP) با مش ۸۰:۱۰۰ پر می‌شود. در بررسی مشترک، برای به دست آوردن دقت و خطای ذکر شده در بند ۱۵، از این نوع ستون استفاده شده است.

1- Full- scale

2- Monitor

3-TCEP Micto-Packed column

۲-۳-۶ ستون(تجزیه‌ای) غیرقطبی

هر ستونی با گزینش پذیری و کارایی کروماتوگرافی بهتر یا معادل با آنچه در بند ۱-۲-۳-۶ توصیف شده و در شکل ۲ نشان داده شده است، می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۱-۲-۳-۶ ستون متیل سیلیکون WCOT

با طول ۳۰ m (۱۱۸۱ اینچ) و قطر داخلی ۰,۵۳ mm (۰,۲۱ اینچ)، ستون WCOT سیلیس گداخته شده (سیلیکای ذوب شده) با لایه‌ای از فیلم به ضخامت ۲,۶ μm از جنس متیل سیلوکسان دارای پیوند عرضی، می‌باشد. در بررسی مشترک، برای به دست آوردن دقّت و خطای ذکر شده در بند ۱۵، از این نوع ستون استفاده شده است.

۷ مواد و / یا واکنشگرهای

۱-۷ گاز حامل

گاز حامل، متناسب با نوع آشکارساز مورد استفاده، تعیین می‌شود. هلیم به عنوان گاز حامل به صورت رضایت‌بخش مورد استفاده قرار گرفته است. درجه خلوص گاز حامل مورد استفاده باید حداقل ۹۹,۹۵ درصد مولی باشد.

۲-۷ استانداردهای کالیبراسیون و شناسایی^۱

استانداردهای تمامی اجزاء ترکیب‌های مورد آزمون و استاندارد داخلی، برای انجام شناسایی به کمک مقایسه‌ی زمان بازداری و هم‌چنین رسم منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری‌های کمی، لازم می‌باشند. این مواد باید دارای خلوص کاملاً مشخص بوده و فاقد سایر اجزاء مورد آزمایش باشند.

هشدار: این مواد آتش‌گیر بوده و در صورتی که خورده یا استنشاق شوند، مضر یا مرگبار هستند.

۳-۷ متیلن کلراید^۲

از آن برای آماده‌سازی ستون استفاده می‌شود که باید دارای خلوص تجزیه‌ای و عاری از باقی‌مانده‌های غیرفرآر باشد.

هشدار- استنشاق متیلن کلراید مضر بوده و غلظت بالای آن باعث بیهوشی یا مرگ می‌شود.

1- Identification

2- Methylene Chloride

۸ آماده‌سازی پرکننده ستون

۸-۱ پرکننده ستون TCEP

۸-۱-۱ هر روش رضایت‌بخشی برای ساخت ستونی که قادر به نگهداری الکل‌های C₁ تا C₄, MTBE, ETBE, DIPE و TAME از اجزاء با محدوده نقطه جوش یکسان در نمونه بنزین می‌باشد، می‌تواند به کار گرفته شود. روش ارائه شده در زیر می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۸-۲-۱ ۱۰ g از TCEP را به طور کامل در ۱۰۰ ml متیلن کلراید حل کرده، سپس ۴۰ g از ماده جاذب کروموزورب با مش ۱۰۰:۸۰ P(AW) به محلول TCEP اضافه کنید. مخلوط را در زیر هود به طور سریع، و بدون اینکه باقی‌مانده پرکننده را از اطراف ظرف بتراشید، به یک ظرف خشک منتقل کنید. به صورت پیوسته اما به آهستگی پرکننده را هم بنزیند تا حلal تبخیر شود. از این پرکننده، می‌توان بلافاصله در تهیه ستون TCEP استفاده کرد.

۹ نمونه‌برداری

۹-۱ باید اطمینان حاصل شود که نمونه، نماینده‌ای از کل مخزن سوخت مورد نمونه‌برداری است. هنگامی که نمونه‌های گرفته شده از مخازن بزرگ یا از خطوط لوله باشند، روش نمونه‌برداری مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ یا دستورالعمل‌های معادل آن توصیه می‌شود.

۹-۲ نمونه ارسال شده به آزمایشگاه را، قبل از آن که نمونه‌های فرعی از آن تهیه شوند، در ظرف اصلی، تا دمای ۵ °C تا ۳۲ °C (۴۰ درجه فارنهایت) سرد کنید.

۹-۳ اگر لازم باشد نمونه سرد شده را تا زمانی که برای آزمایش مورد نیاز است، به یک ظرف با درپوش محکم که مانع از خروج بخار شود، انتقال داده و در دمای ۵ °C تا ۳۲ °C (۴۰ درجه فارنهایت) نگهداری کنید.

۱۰ آماده‌سازی ستون پر شده میکرو TCEP

۱۰-۱ لوله استیل ضد زنگ با طول ۷۶ mm و قطر خارجی ۱,۶ mm (قطر داخلی ۰,۷۶ mm) را با متانل شستشو داده سپس با نیتروژن تحت فشار (نیتروژن مایع)، خشک کنید.

۱۰-۲ تعداد ۶ تا ۱۲ عدد رشته‌های سیمی نقره‌ای، یا یک شبکه توری با مش کوچک از جنس فولاد زنگ نزن متخلخل را در انتهای لوله قرار دهید. به آرامی ۰/۱۵ g تا ۰/۱۴ g از مواد پرکننده (طبق بند ۱۰-۸) را به ستون اضافه کرده و به آهستگی بلرزانید تا پرکننده داخل ستون قرار گیرد.

یادآوری - وقتی از رشته‌های سیمی برای نگه داشتن مواد پرکننده در داخل ستون استفاده می‌کنید سطحی حدود ۶ mm (۰/۲۵ اینچ) از فضای بالای ستون را خالی بگذارید.

۳-۱۰ تثبیت شرایط کارکردی ستون

هر دو ستون WCOT و TCEP باید قبل از استفاده تنظیم و در وضعیت مناسب قرار بگیرند. ستون‌ها را مطابق بند ۱-۱۱، در داخل گرم کن دستگاه کروماتوگرافی، به شیر تنظیم وصل کنید. سپس جریان‌های گاز حامل را مطابق روش بند ۱۱-۳ تنظیم کرده و شیر تنظیم را در موقعیت RESET قرار دهید. بعد از گذشت چند دقیقه، دمای گرم کن ستون را تا 120°C بالا برد و برای مدت ۵ min تا ۱۰ min در این دما نگه دارید. قبل از آن که جریان گاز حامل را قطع کنید، ستون‌ها را تا دمای زیر 60°C سرد کنید.

۱۱ آماده‌سازی دستگاه و تعیین شرایط

۱-۱۱ بستن و سوار کردن قطعات^۱

ستون WCOT را با استفاده از رابطه‌ای با حجم کم (طبق بند ۳-۱) و لوله‌ی با قطر داخلی باریک^۲ به سیستم شیر تنظیم وصل کنید، این عمل به منظور به حداقل رساندن حجم سیستم کروماتوگرافی در تماس با نمونه، ضروری است؛ در غیر این صورت پیک‌ها پهن خواهند شد.

۲-۱۱ شرایط را مطابق جدول ۲ تنظیم کنید اما مدار آشکارساز را روشن نکنید. قبل از ادامه کار، نشتی سیستم را بررسی کنید.

۱-۲-۱۱ اگر ستون‌های قطبی و غیرقطبی یا ستون‌های موئینه مختلف با قطر داخلی کوچک‌تر، یا هر دو، مورد استفاده قرار می‌گیرند، لازم است از جریان‌ها و دماهای بهینه‌ی مختلف استفاده کنید.

۳-۱۱ تنظیم سرعت جریان

۱-۳-۱۱ دستگاه اندازه‌گیری جریان را به خروجی ستون در وضعیتی که شیر در موقعیت RESET می‌باشد، متصل کنید و فشار محل تزریق را برای گرفتن جریان $5_{/0} \text{ ml/min}$ (14 psig) تنظیم کنید. جریان سنج حباب صابونی، جهت انجام این کار مناسب است.

1- Assembly

2- Narrow bore tubing

۲-۳-۱۱ دستگاه اندازه‌گیری جریان را به خروجی تزریق کننده انشعابی وصل کرده و جریان خروجی شکافنده را برای برقراری جریان ml/min ۷۰ تنظیم کنید. مجدداً جریان ورودی ستون را مطابق بند ۱-۳-۱ بررسی و در صورت لزوم تنظیم کنید.

۳-۳-۱۱ کلید تنظیم را در موقعیت پس زنی قرار داده و محدود کننده‌ی متغیر^۱ را به گونه‌ای تنظیم کنید که جریان خروجی یکسانی را مطابق روش بند ۱-۳-۱۱ ایجاد کند. ضروری است که تغییرات جریان را هنگام تنظیم شیر به حداقل برسانید.

۴-۳-۱۱ کلید تنظیم را در موقعیت RESET قرار داده و کنترل کننده جریان B را تا زمانی که جریانی معادل ml/min ۳/۰ تا ۳/۲ در خروجی آشکارساز ایجاد شود، تنظیم کنید. هنگام استفاده از تجهیزات ویژه، جریان اضافی (makeup) یا جریان TCD را به گونه‌ای تنظیم کنید که جریان در خروجی آشکارساز به ml/min ۲۱ برسد.

۴-۱۱ هنگامی که از یک آشکارساز هدایت گرمایی استفاده می‌کنید، جریان الکتریکی دستگاه^۲ را روشن کرده و اجازه دهید که آشکارساز به تعادل برسد. هنگامی که از یک آشکارساز یونش شعله‌ای استفاده می‌کنید، جریان‌های هوا و هیدروژن را تنظیم کرده و شعله را روشن کنید.

۵-۱۱ تشخیص زمان پس زنی^۳

زمان پس زنی برای هر ستون اندکی با هم متفاوت بوده و باید به صورت تجربی به طریق زیر تشخیص داده شود. زمان شروع به کار انتگرال‌گیر و زمان سنج شیر، باید با زمان تزریق، هماهنگ و همزمان باشند تا با دقّت زمان پس زنی را دوباره تکرار کند.

۱-۵-۱۱ ابتدا زمان پس زنی شیر min ۰/۲۳ در نظر گرفته می‌شود. با قرار دادن شیر در موقعیت RESET، μl ۱ تا μl ۳ مخلوط شامل حداقل $0/5$ درصد یا بیشتر از ترکیب‌های اکسیژن‌دار (مطابق بند ۳-۷) تزریق کنید و به طور همزمان شروع به ثبت زمان آنالیز کنید. در زمان min ۰/۲۳، شیر تنظیم را به موقعیت پس زنی بچرخانید و تا زمانی که ترکیب TAME به طور کامل شسته شود در این حالت باقی بگذارد. این زمان را به عنوان زمان RESET ثبت کنید که همان زمانی است که شیر تنظیم مجدداً به موقعیت RESET بر می‌گردد. هنگامی که کل هیدروکربن‌های باقی‌مانده پس زده^۴ می‌شوند،

1 - Variable restrictor

2- Filament current

3- BACKFLUSH

4- Back flushed

سیگنال نیز به خط پایه پایدار بر می‌گردد و سیستم برای آزمایش بعدی آمده است. کروماتوگرامی شبیه شکل ۱ باید ظاهر شود.

۱-۵-۱۱ مطمئن شوید که زمان پس‌زنی برای انتقال کمی غلظت‌های بالاتر اترها به ویژه MTBE به داخل ستون‌های غیرقطبی کافی است.

۲-۵-۱۱ بهینه‌سازی زمان پس‌زنی شیر به وسیله آزمون مخلوط استاندارد حاوی ترکیبات اکسیژن‌دار یک امر ضروری است. زمان صحیح پس‌زنی به طور تجربی با استفاده از زمان‌های تعویض شیر تنظیم بین $0,2$ و $0,35$ min تعیین می‌شود. هنگامی که شیر خیلی زودتر تعویض شود، C_5 و هیدروکربن‌های سبک‌تر پس‌زده می‌شوند و همراه با الکل‌های C_4 بخش کروماتوگرام شسته می‌شوند و هنگامی که کلید پس‌زنی دیرتر زده شود تمام یا قسمتی از اجزاء اتری (TAME، MTBE یا ETBE) خارج می‌شوند که در نتیجه سبب اندازه‌گیری غلط اترها می‌شود.

۱-۵-۱۱ DIPE نیازمند زمان پس‌زنی نسبتاً کمتری از سایر اترها است. بنابراین اگر تجزیه DIPE مورد نظر باشد، ممکن است سیستم نیاز به بهینه‌سازی دوباره داشته باشد.

۳-۵-۱۱ برای تسهیل تنظیم زمان پس‌زنی، خروجی ستون در شکل ۲ را می‌توان به آشکارساز ثانویه (FID) طبق استاندارد ملی ایران شماره ۷۲۴۰ متصل کرد و از این روش برای تنظیم زمان پس‌زنی بر پایه استاندارد ترکیب‌های اکسیژن‌دار شامل اترهای مورد نظر، استفاده کرد.

۱۲ کالیبراسیون و استانداردسازی

۱-۱۲ شناسایی

زمان بازداری هر ترکیب را به وسیله تزریق مقداری انداز و جداگانه‌ای از ترکیب‌های شناخته شده یا به وسیله مقایسه زمان بازداری نسبی با مقداری مندرج در جدول ۱ تعیین کنید.

۱-۱-۱۲ به منظور اطمینان از حداقل تداخل هیدروکربن‌ها، توصیه می‌شود حتماً، یک سوخت فاقد ترکیب‌های اکسیژن‌دار برای تعیین سطح تداخل هر هیدروکربن را مورد کروماتوگرافی قرار دهید.

۲-۱۲ تهیه نمونه‌های کالیبراسیون

استانداردهای کالیبراسیون چند جزئی از ترکیب‌های اکسیژن‌دار را در محدوده غلظت مورد نظر بر حسب جرم، مطابق استاندارد ASTM D4307 تهیه کنید.

۱-۲-۱۲ برای هر ترکیب اکسیژن دار، حداقل ۵ محلول استاندارد کالیبراسیون در محدوده غلظت ترکیب‌های اکسیژن دار در نمونه‌ها، تهیه کنید. به عنوان مثال محلول‌های کالیبراسیون در یک گستره وسیع، برای ترکیب‌های اکسیژن دار، ممکن است در محدوده غلظتی ۰,۱، ۰,۵، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ درصد جرمی مورد استفاده قرار گیرند.

۲-۲-۱۲ قبل از تهیه استانداردها، خلوص ترکیب‌های اکسیژن دار اولیه^۱ را تعیین کنید و تصحیح مورد نیاز را برای ناخالصی‌های موجود اعمال کنید. تا آنجا که ممکن است از ماده اولیه با درجه خلوص حداقل ۹۹,۹ درصد استفاده کنید. خلوص ترکیب‌ها را برای تعیین میزان آب بر اساس روش ارائه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۵۴ تصحیح کنید.

۳-۲-۱۲ برای به حداقل رساندن تبخیر ترکیب‌های سبک، کلیه مواد شیمیایی و بنزین مورد استفاده در تهیه استانداردها را سرد کنید.

۴-۲-۱۲ استانداردها را به وسیله انتقال حجم ثابتی از ترکیب‌های اکسیژن دار به وسیله پی‌پت یا قطره چکان^۲ (برای حجم‌های کمتر از ۱ درصد حجمی) به یک ظرف حجم‌سنگی ۱۰۰ میلی‌لیتری یا یک ظرف شیشه‌ای کوچک درپوش‌دار^۳ (ویال)، به شیوه زیر تهیه کنید: درپوش ظرف را بگذارید و وزن خالص ظرف حجم‌سنگی یا ویال را با ترازوی با دقّت mg ۰,۱ صفر^۴ کنید. سپس درپوش را برداشته و با دقّت ترکیب اکسیژن دار را به ظرف حجمی یا ویال اضافه کنید. اجازه ندهید که نمونه داخل ظروف در هین گذاشتن درپوش آلوود شود. درپوش را بگذارید و وزن خالص ترکیب اکسیژن دار اضافه شده (W_i) را با دقّت mg ۰,۱ از هر ترکیب اکسیژن دار اضافه شده، یادداشت کنید. مراحل اضافه نمودن و وزن کردن را برای هر ترکیب اکسیژن دار مورد نظر تکرار کنید. به طور مشابه، ml ۵ از استاندارد داخلی (DME) اضافه کرده و وزن خالص (W_s) آن را با دقّت mg ۰,۱ ثبت کنید.

۵-۲-۱۲ هر کدام از استانداردها را با بنزین فاقد ترکیب‌های اکسیژن دار یا مخلوطی از هیدروکربن‌هایی مانند مخلوط ایزواکتان/ زایلن (۶۳,۳۵ درصد حجمی) تا حجم ml ۱۰۰,۰ رقیق کنید.

یادآوری ۱- استاندارد داخلی افزوده شده، نباید بیشتر از ۳۰ درصد حجمی کل ترکیب‌های اکسیژن دار باشد.

یادآوری ۲- هنگامی که از محلول‌های استانداردهای کالیبراسیون استفاده نمی‌شود، درپوش آن‌ها گذاشته و در دمای کمتر از 5°C (۴۰ درجه فارنهایت) نگهداری کنید.

-
- 1- Stock
 - 2- Eye droppers
 - 3- Vial
 - 4- Tare

۳-۱۲ استاندارد کردن

۱-۳-۱۲ محلول‌های استانداردهای کالیبراسیون را مورد آزمون قرار داده و منحنی‌های کالیبراسیون را برای هر ترکیب اکسیژن‌دار رسم کنید. برای ترسیم منحنی کالیبراسیون نسبت پاسخ‌ها (rsp_i) را برحسب نسبت مقادیر (amt_i), رسم کنید.

نسبت پاسخ‌ها را مطابق معادله ۲ به دست آورید (rsp_i):

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

که در آن:

A_i مساحت (سطح زیر پیک) ترکیب اکسیژن‌دار؛ و

A_s مساحت (سطح زیر پیک) استاندارد داخلی است.

هر rsp_i ‌های محاسبه شده، به عنوان محور y منحنی‌های کالیبراسیون هر ترکیب اکسیژن‌دار در نظر گرفته می‌شود.

- نسبت مقادیر $^1(amt_i)$ ‌ها که طبق معادله ۳ محاسبه می‌شوند، به عنوان محور x منحنی کالیبراسیون هر ترکیب اکسیژن‌دار در نظر گرفته می‌شود.

$$amt_i = \left(\frac{W_i}{W_s} \right) \quad (3)$$

که در آن:

W_i جرم ترکیب اکسیژن‌دار؛ و

W_s جرم استاندارد داخلی است.

ضریب همبستگی r^2 را برای هر کدام از منحنی‌های کالیبراسیون ترکیب اکسیژن‌دار محاسبه کنید. مقدار r^2 باید حداقل ۰,۹۹ و یا بهتر از آن باشد. r^2 مطابق معادله ۴ به دست می‌آید.

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} \quad (4)$$

در حالی که:

$$x = X_i - \bar{x} \quad (5)$$

$$y = Y_i - \bar{y} \quad (6)$$

که در آن:

نقاط داده‌های نسبی X_i

مقادیر میانگین برای تمام داده‌های نسبی amt_i \bar{x}

نقاط داده‌های نسبی rsp_i متناظر؛ و Y_i

میانگین مقدار تمام داده‌های rsp_i است. \bar{y}

۲-۳-۱۲ جدول ۳ مثالی از محاسبه مقدار r^2 برای داده‌های ایده‌آل X_i و Y_i است.

جدول ۳ - مثالی از محاسبه ضریب همبستگی

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
$\sum Y^2 = ۲/۵$		$\sum X^2 = ۱۰/۰$	$(\sum XY)^2 = ۲۵/۰$		$\bar{y} = ۱/۵$	$\bar{X} = ۳/۰$
$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{25.0}{(10.0)(2.5)} = 1.0$						

۳-۳-۱۲ برای هر سری داده‌های کالیبراسیون ترکیب‌های اکسیژن‌دار n ، معادله‌ی بهترین خط را بر اساس روش محاسبه حداقل مربعات خطی^۱ که به فرم معادله ۷ نوشته می‌شود، به دست آورید.

$$(rsp_i) = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (7)$$

1- Linear least-squares fit

که در آن:

rsp_i نسبت پاسخ برای ترکیب اکسیژن دار i (محور y);

m_i شیب معادله خطی برای ترکیب اکسیژن دار i ؛

amt_i نسبت مقدار ترکیب اکسیژن دار i (محور x); و

b_i عرض از مبدأ محور y , است.

۴-۳-۱۲ مقادیر m_i و b_i طبق معادلات ۸ و ۹ محاسبه می‌شود:

$$m_i = \frac{\sum xy}{\sum x^2} \quad (8)$$

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

۵-۳-۱۲ برای مثال ذکر شده در جدول ۳ محاسبه به ترتیب زیر است:

$$m_i = \frac{5}{10} = 0.5 \quad (10)$$

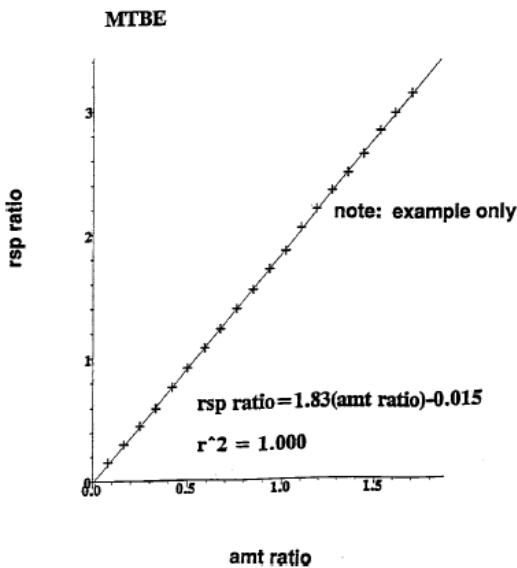
۶

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} = 1/5 - (0/5)(3) = 0 \quad (11)$$

بنابراین معادله خط بر اساس حداقل مجموع مربعات اعمال شده (مطابق معادله ۷) برای مثال ارائه شده در جدول ۳ به صورت زیر نوشته می‌شود:

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

یادآوری ۱- به طور طبیعی مقدار b_i صفر نیست و ممکن است به صورت مقدار مثبت یا منفی باشد. شکل ۳ مثالی از حداقل مجموع مربعات خطی اعمال شده برای MTBE را نشان می‌دهد و معادله حاصل به صورت معادله ۷ است.



شکل ۳- کالیبراسیون حداقل مربعات اعمال شده برای MTBE

۶-۳-۱۲ برای به دست آوردن یک کالیبراسیون بھینه، (b_i)، مقدار مطلق عرض از مبدأ محور y ، باید کمترین مقدار ممکن باشد. در این حالت، هنگامی که w_i کمتر از $1/0$ درصد جرمی باشد، مقدار A_i به سمت صفر می‌کند و معادله تعیین درصد جرمی ترکیب اکسیژن دار i یا w_i به معادله ۱۳ کاهش می‌باید. عرض از مبدأ y می‌تواند با استفاده از معادله ۱۳ مورد بررسی و آزمون قرار گیرد:

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

که در آن:

درصد جرمی ترکیب اکسیژن دار i است، هنگامی که w_i کمتر از $1/0$ درصد جرمی باشد؛ w_i

جرم استاندارد داخلی اضافه شده به نمونه‌های بنزین بر حسب g ؛ و W_s

جرم نمونه‌های بنزین بر حسب g ، است. W_g

یادآوری ۲- از آنجایی که در عمل، تغییرات W_s و W_g از یک نمونه به نمونه دیگر بسیار کم است، بنابراین از میانگین مقادیر استفاده می‌شود.

۷-۳-۱۲ در ادامه مثالی از محاسبه عرض از مبدأ محور y (b_i) با استفاده از شکل ۳ برای ترکیب اکسیژن دار i (MTBE) زمانی که $m_i = 0.15$ و $b_i = 0.83$ باشد ارائه می شود. مطابق بند ۱-۱۳، به عنوان مثال یک نمونه که ممکن است به طور تقریبی شامل $W_s = 0.5$ ml استاندارد داخلی و تقریباً $W_g = 7$ g (۹/۷ ml) از نمونه بنزین باشد، تهیه و از جایگزینی این مقادیر در معادله ۱۳ درصد جرمی w_i محاسبه می شود.

$$w_i = \left(\frac{0.015}{1.83} \right) \left(\frac{0.4g}{7g} \right) \times 100\% = 0.05 \quad \text{درصد جرمی} \quad (14)$$

۸-۳-۱۲ هنگامی که w_i کمتر از 0.1 درصد جرمی باشد، عرض از مبدأ y (b_i) مقدار قابل قبولی برای MTBE خواهد داشت. w_i به طور مشابه، برای تمام ترکیب‌های اکسیژن دار دیگر تعیین می شود. برای تمام ترکیب‌های اکسیژن دار، w_i باید کمتر از 0.1 درصد جرمی باشد. اگر برای هر یک از مقادیر، w_i بیشتر از 0.1 درصد جرمی به دست آید، کالیبراسیون را دوباره برای ترکیب اکسیژن دار تکرار کرده و یا پارامترهای دستگاه و سخت‌افزار یا تداخل هیدروکربن‌ها را کنترل و بررسی کنید.

۱۳ روش آزمون

۱-۱۳ تهیه نمونه

0.5 ml استاندارد داخلی (W_s) را به وسیله پی‌پت حباب‌دار به داخل یک بالن حجمی 10 میلی‌لیتری وزن شده‌ی درپوش‌دار تمیز منتقل کنید (وزن بالن با درپوش را قبل از اضافه کردن استاندارد داخلی صفر کنید) و وزن خالص استاندارد داخلی اضافه شده را با تقریب $mg = 0.1$ ، یادداشت کنید. مجدداً وزن خالص ظرف درپوش‌دار به همراه استاندارد داخلی را صفر کنید. سپس بالن حجمی 10 میلی‌لیتری را با اضافه کردن نمونه به حجم برسانید، درپوش را گذاشته و وزن خالص نمونه‌ی اضافه شده (W_g) را با دقیق $mg = 0.1$ یادداشت کنید. مخلوط را کاملاً به هم زده و به کروماتوگرافی گازی تزریق کنید. در صورتی که از یک نمونه‌گیر خودکار (اتوسمپلر) استفاده می‌کنید، پس از انتقال یک قسمت از محلول نمونه به ویال کروماتوگرافی گازی، ویال GC را با نواری از جنس تترافلوروکربن (تفلون) به طور کامل بسته و درز گیری کنید. اگر نمونه بلاfacسله مورد آزمایش قرار نمی‌گیرد، آن را در دمای کمتر از $5^{\circ}C$ (۴۰ درجه فارنهایت) نگهداری کنید.

۲-۱۳ آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی

بخشی از نمونه که معرف کل نمونه باشد و حاوی استاندارد داخلی است، را با استفاده از همان روش‌ها و همان اندازه (حجم) نمونه که برای آنالیز کالیبراسیون استفاده کرده‌اید، به داخل دستگاه کروماتوگرافی گازی وارد کنید. حجم تزریق شده حدود $1\text{ }\mu\text{l}$ تا $3\text{ }\mu\text{l}$ با یک نسبت تقسیم ۱۵:۱ می‌تواند مناسب باشد. دستگاه‌های ثبت و انترگال‌گیر باید همزمان با تزریق نمونه شروع به کار کنند.

کروماتوگرام یا پیک انترگال‌گیری شده یا هر دو را، به گونه‌ای که زمان‌های بازداری و مساحت انترگال‌گیری شده از هر جزء شناسایی شده را نشان می‌دهند، به دست آورید.

۳-۱۳ تفسیر کروماتوگرام

زمان‌های بازداری اجزاء نمونه را با آنالیز کالیبراسیون آن‌ها، به منظور تعیین و شناسایی ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود، مقایسه کنید.

۱۴ محاسبات و ارائه گزارش

۱-۱۴ غلظت جرمی ترکیب‌های اکسیژن‌دار

بعد از شناسایی ترکیب‌های اکسیژن‌دار مختلف، مساحت پیک هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار و استاندارد داخلی را اندازه‌گیری کنید.

از اجرای کالیبراسیون حداقل مربعات، همان گونه که برای مثال MTBE در شکل ۳ نشان داده شده است، جرم هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار (W_i) در نمونه بنزین را با استفاده از نسبت پاسخ (rsp_i) مساحت‌های ترکیب‌های اکسیژن‌دار که شامل استاندارد داخلی هستند، با استفاده از معادله ۱۵ محاسبه کنید:

$$rsp_i = (m_i) \times (amt_i) + b_i \quad (15)$$

که در آن:

m_i شیب خط رسم شده؛

b_i عرض از مبدأ؛ و

نسبت مقادیر که طبق معادله ۳ محاسبه می‌شود. است یا: amt_i

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s} = (rsp_i - b_i) / m_i \quad (16)$$

$$W_i = [(rsp_i - b_i) / m_i] \times W_s \quad (17)$$

$$= \left[\frac{(A_i/A_s - b_i)}{m_i} \right] \times W_s \quad (18)$$

برای به دست آوردن نتایج درصد جرمی (w_i) برای هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار از معادله ۱۹ استفاده کنید.

$$w_i = \frac{W_i \times (100)}{W_g} \quad (19)$$

که در آن:

وزن نمونه بنزین است. W_g

۲-۱۴ کسر جرمی هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار را با تقریب ۰/۰۱ درصد جرمی گزارش کنید. غلظت‌های کمتر از کسر جرمی ۰/۰۲ درصد را به صورت "غیر قابل تشخیص" گزارش کنید.

۳-۱۴ غلظت حجمی ترکیب‌های اکسیژن‌دار

در صورتی که غلظت حجمی هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار مورد نظر باشد، غلظت حجمی آن‌ها را مطابق معادله ۲۰ محاسبه کنید:

$$V_i = W_i \left(\frac{D_f}{D_i} \right) \quad (20)$$

که در آن:

درصد جرمی هر ترکیب اکسیژن‌دار (مطابق معادله ۱۹)؛ w_i

درصد حجمی هر ترکیب اکسیژن‌دار؛ V_i

D_i چگالی نسبی^۱ ترکیب‌های اکسیژن‌دار ویژه در دمای ۶۰°C (۱۵/۵۶ درجه فارنهایت) (مطابق جدول ۱)؛ و

چگالی نسبی سوخت مورد آزمون (طبق روش استاندارد بند ۳-۲ یا ۵-۲) است. D_f

1- Relative density

۴-۱۴ درصد حجمی هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار را با تقریب ۱۰٪ درصد حجمی گزارش کنید.

۵-۱۴ درصد جرمی اکسیژن

جهت تعیین مقدار اکسیژن موجود در سوخت، مقادیر اکسیژن موجود در کل ترکیب‌های اکسیژن‌دار تعیین شده در معادله ۱۹ را مطابق معادلات ۲۱ و ۲۲ تبدیل و جمع کنید:

$$W_{tot} = \sum \frac{w_i \times 16.0 \times N_i}{M_i} \quad (21)$$

$$W_{tot} = \frac{w_1 \times 16.0 \times N_1}{M_1} + \frac{w_2 \times 16.0 \times N_2}{M_2} + \dots \quad (22)$$

که در آن:

w_i درصد جرمی هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار (طبق معادله ۱۳)؛

W_{tot} درصد جرمی کل اکسیژن موجود در سوخت؛

M_i جرم مولکولی ترکیب اکسیژن‌دار (طبق جدول ۱)؛

۱۶٪ جرم اتمی اکسیژن؛ و

N_i تعداد اتم‌های اکسیژن موجود در مولکول ترکیب اکسیژن‌دار است.

۶-۱۴ درصد جرمی اکسیژن کل موجود در سوخت را با تقریب ۱۰٪ درصد جرمی گزارش کنید.

۱۵ دقت و اربیتی^۱

۱-۱۵ دقت این روش آزمون به وسیله نتایج آزمون‌های آماری درون آزمایشگاهی به طریق زیر اندازه‌گیری می‌شود:

۱-۱-۱ تکرار پذیری

اختلاف بین دو نتیجه آزمون که توسط یک آزمایشگر، و با یک دستگاه و تحت شرایط ثابت با مواد یکسان، با فاصله زمانی، در شرایط معمول و صحیح انجام آزمون به دست آمده، فقط می‌تواند در یک مورد از بیست مورد، با مقادیر داده شده در جدول ۴ مغایرت داشته باشد.

جدول ۴- انحراف دقیق تعیین شده از داده های مطالعه مشترک

تکرار پذیری															ترکیبات
TOTAL	TAME	nBA	tAA	ETBA	iBA	DIPE	sBA	MTBE	nPA	tBA	iPA	EtOH	MEOH		
Oxygen															Wt %
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۲۰	
۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۵۰	
۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۰۹	۱/۰۰	
۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۱۲	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۱۴	۲/۰۰	
۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۰۸	۰/۱۲	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۱۷	۳/۰۰	
۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۱۷	۰/۰۷	۰/۱۱	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۲۰	۴/۰۰	
۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۶	۰/۱۱	۰/۱۹	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۰۸	۰/۱۲	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۶	۰/۲۳	۵/۰۰	
۰/۱۷	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۱۸	۰/۲۶	۶/۰۰		
۰/۲۵	۰/۲۴	۰/۱۶	۰/۳۳	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۱۲	۰/۱۸	۰/۱۱	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۲۴	۰/۳۵	۱۰/۰۰		
۰/۲۹	۰/۲۷	۰/۱۸	۰/۳۸	۰/۳۲	۰/۳۲	۰/۱۴	۰/۲۰	۰/۱۲	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۲۷	۰/۳۹	۱۲/۰۰		
۰/۳۲		۰/۴۴			۰/۳۵		۰/۲۲							۱۴/۰۰	
۰/۳۵		۰/۴۹			۰/۳۸		۰/۲۴							۱۶/۰۰	
۰/۴۱			۰/۵۸		۰/۴۳		۰/۲۷							۲۰/۰۰	

تجدد پذیری															ترکیبات
TOTAL	TAME	nBA	tAA	ETBA	iBA	DIPE	sBA	MTBE	nPA	tBA	iPA	EtOH	MEOH		
Oxygen															Wt %
۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۱۱	۰/۱۴	۰/۱۴	۰/۱۵	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۲۰		
۰/۲۲	۰/۱۵	۰/۱۰	۰/۲۱	۰/۲۶	۰/۲۶	۰/۲۸	۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۲۶	۰/۱۶	۰/۲۴	۰/۵۰		
۰/۰۹	۰/۳۱	۰/۲۲	۰/۱۵	۰/۴۶	۰/۴۲	۰/۴۲	۰/۴۴	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۱۹	۰/۴۲	۰/۲۳	۰/۳۷	۱/۰۰	
۰/۲۲	۰/۴۴	۰/۲۳	۰/۲۲	۰/۶۱	۰/۶۷	۰/۶۷	۰/۷۰	۰/۱۹	۰/۱۶	۰/۳۰	۰/۶۷	۰/۳۴	۰/۵۷	۲/۰۰	
۰/۳۶	۰/۵۴	۰/۴۱	۰/۲۸	۰/۸۳	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۹۲	۰/۲۵	۰/۲۱	۰/۴۰	۰/۸۰	۰/۴۳	۰/۷۲	۳/۰۰	
۰/۰۲	۰/۶۳	۰/۴۹	۰/۳۳	۱/۰۳	۱/۰۶	۱/۰۶	۱/۱۱	۰/۳۰	۰/۲۴	۰/۴۸	۱/۰۶	۰/۵۱	۰/۸۶	۴/۰۰	
۰/۷۰	۰/۷۰	۰/۵۵	۰/۳۸	۱/۲۲	۱/۲۳	۱/۲۳	۱/۲۹	۰/۳۵	۰/۲۸	۰/۵۶	۱/۲۳	۰/۵۸	۰/۹۹	۵/۰۰	
۰/۷۷	۰/۶۱	۰/۴۲	۱/۴۱	۱/۴۰	۱/۴۰	۱/۴۶	۰/۴۰	۰/۳۱	۰/۶۳	۱/۴۰	۰/۶۴	۱/۱۰	۶/۰۰		
۱/۰۰	۰/۸۲	۰/۵۶	۲/۰۷	۱/۹۷	۱/۹۷	۲/۰۶	۰/۵۶	۰/۴۱	۰/۸۹	۱/۹۷	۰/۸۶	۱/۵۱	۱۰/۰۰		
۱/۱۰	۰/۹۱	۰/۶۲	۲/۳۸	۲/۲۲	۲/۲۲	۲/۳۳	۰/۶۳	۰/۴۵	۱/۰۰	۲/۲۲	۰/۹۵	۱/۶۸	۱۲/۰۰		
۱/۱۹		۲/۶۸			۲/۴۶			۰/۷۰						۱۴/۰۰	
۱/۲۸		۲/۹۶			۲/۶۹			۰/۷۷						۱۶/۰۰	
۱/۴۳		۲/۵۱			۲/۱۳			۰/۸۹						۲۰/۰۰	

تکرار پذیری تخمینی برای ترکیب‌های اکسیژن‌دار در بنزین

اجزاء	تکرار پذیری
Methanol (MeOH)	0.09($X^{0.59}$)
Ethanol (EtOH)	0.06($X^{0.61}$)
Isopropanol (iPA)	0.04($X^{0.56}$)
Tert-Butanol(tBA)	0.04($X^{0.56}$)
n-Propanol(nPA)	0.003($X^{0.57}$)
MTBE	0.05($X^{0.56}$)
Sec-Butanol(sBA)	0.003($X^{0.61}$)
DIPE	0.08($X^{0.56}$)
Isobutanol(iBA)	0.08($X^{0.56}$)
ETBE	0.05($X^{0.82}$)
Tert-Pentanol(tAA)	0.04($X^{0.61}$)
n-Butanol(nBA)	0.06($X^{0.61}$)
TAME	0.05($X^{0.70}$)
Total Oxygen	0.02($X^{1.26}$)

هنگامی که X میانگین درصد جرمی جزء باشد.

۲-۱-۱۵ تجدیدپذیری

اختلاف بین دو نتیجه آزمون مجزا و مستقل که توسط آزمایشگرهای مختلف و در آزمایشگاه‌های متفاوت با مواد یکسان، با فاصله زمانی به دست آمده، فقط می‌تواند در یک مورد از بیست مورد، با مقادیر داده شده در جدول ۴ مغایرت داشته باشد.

تجددید پذیری برای ترکیب‌های اکسیژن‌دار در بنزین

اجزاء	تخمین تجدید پذیری
Methanol(MeOH)	0.37($X^{0.61}$)
Ethanol(EtOH)	0.23($X^{0.57}$)
Isopropanol(iPA)	0.42($X^{0.67}$)
Tert-Butanol(tBA)	0.19($X^{0.67}$)
n-Propanol(nPA)	0.11($X^{0.57}$)
MTBE	0.12($X^{0.67}$)
Sec-Butanol(sBA)	0.44($X^{0.67}$)
DIPE	0.42($X^{0.67}$)
Isobutanol(iBA)	0.42($X^{0.67}$)
ETBE	0.36($X^{0.76}$)
Tert-Pentanol(tAA)	0.15($X^{0.57}$)
n-Butanol(nBA)	0.22($X^{0.57}$)
TAME	0.31($X^{0.51}$)
Total Oxygen	0.09($X^{1.27}$)

که در آن X میانگین درصد جرمی جزء باشد.

۲-۱۵ اریبی

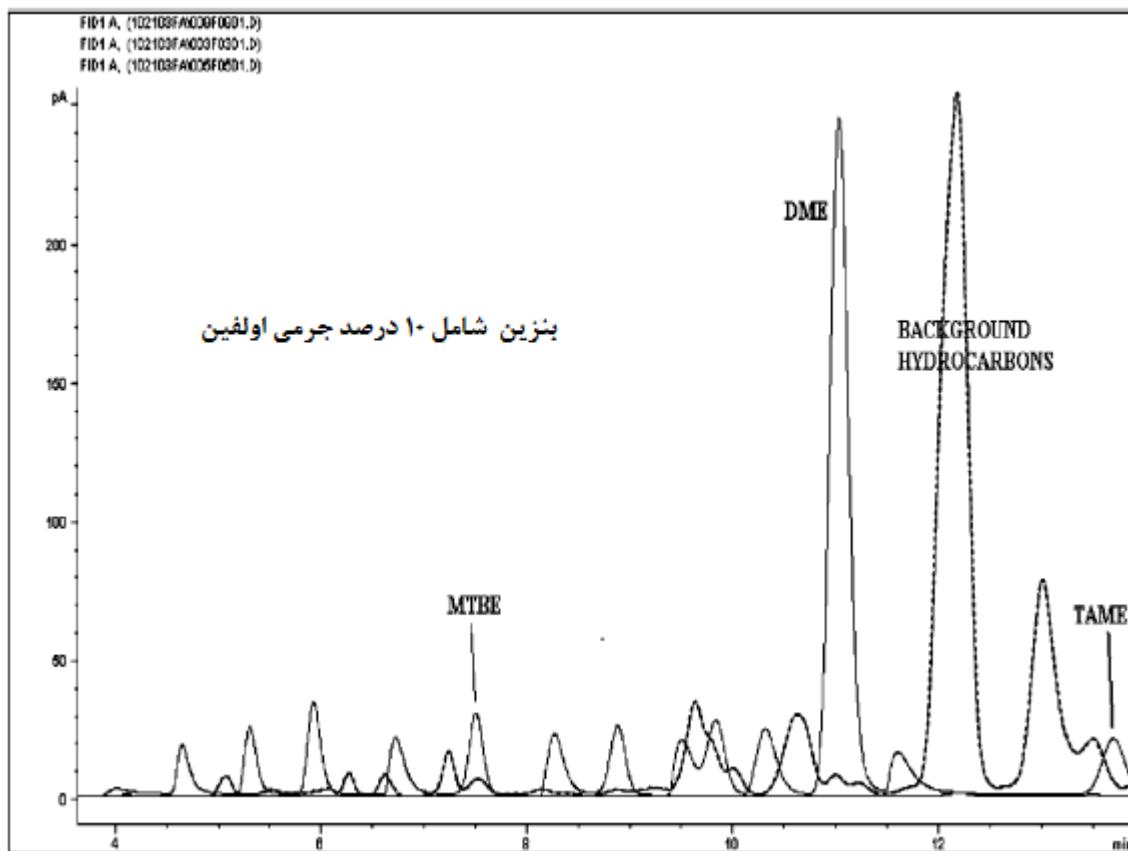
انجمن ملی استانداردها و تکنولوژی (NIST)^۱ فهرست الكلهای انتخاب شده در سوختهای مرجع را تهیه کرده است. به عنوان مثال، ترکیب‌های مرجع استاندارد (SRM)^۲ ذیل در سوختها در جدول ۴ همان‌گونه که در کاتالوگ NIST شرح داده شده است، موجود می‌باشند.

SRM	Type	Nominal Concentration, Mass % of		
		MeOH	EtOH	MeOH+ tBuOH
۱۸۲۹	Alcohol in Reference Fuel	۰/۳۳۵	۱۱/۳۹	۱۰/۳۳+۶/۶۳
۱۸۳۶	Methanol and tert-butanol			۱۰/۳۳+۶/۶۳
۱۸۳۸	Ethanol		۱۱/۳۹	
۱۸۳۹	Methanol	۰/۳۳۵		

1- National Institued of Standards and Technology

2- Standard Reference Materials

پیوست الف
 (اطلاعاتی)
هیدروکربن‌های مزاحم



شکل الف ۱- کروماتوگرام نشان دهنده هیدروکربن‌های مزاحم

شکل الف ۱- مزاحمت هیدروکربن‌ها برای بنزین شامل ۱۰ درصد حجمی اولفین را نشان می‌دهد. ۱/ درصد جرمی از هر الكل و اتر به بنزین حاوی ۱۰ درصد حجمی اولفین اضافه شده است و کروماتوگرام حاصل با کروماتوگرام بدون افزایش الكل و اتر مقایسه شده است.