



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۲۱۵۶۴
چاپ اول
۱۳۹۵

INSO
21564
1st.Edition
2017

فرآورده‌های نفتی - تعیین بنزن، تولوئن و کل
آروماتیک‌ها در بنزین نهایی به روش
کروماتوگرافی گازی / طیف‌سنجی جرمی

**Petroleum products - Determination of
Benzene, Toluene, and total Aromatics in
finished gasolines by gas
chromatography/mass spectrometry**

ICS: 71.160.20

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 - تعیین بنزن، تولوئن و کل آروماتیک‌ها در بنزین نهایی به روش

کروماتوگرافی گازی / طیف‌سنجی جرمی»

رئیس:

عدل‌نسب، لاله

(دکتری شیمی تجزیه)

سمت و/یا محل اشتغال:

پژوهشگاه استاندارد

دبیر:

افتخاری دافچاهی، سمیه

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسمعیلی طارم‌سری، معصومه

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

بیگلری، حسن

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

پژوهشگاه استاندارد

حسینی، مجتبی

(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

شرکت بندر آبادان ده هزار

ردائی، احسان

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

اداره کل استاندارد استان همدان

رضوی، سید محمد رامین

(کارشناسی ارشد MBA)

شرکت پخش فرآورده‌های نفتی

شیخ‌علیزاده، کاملیا

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

پالایشگاه نفت پارس

صیافی، سید محمد

(کارشناسی شیمی)

شرکت پالایش الموت آبادان

اداره کل استاندارد استان همدان

طاهری نیا، یونس
(کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک)

شرکت پتروپالایش کاسیان

قصابانی، مژگان
(کارشناسی شیمی)

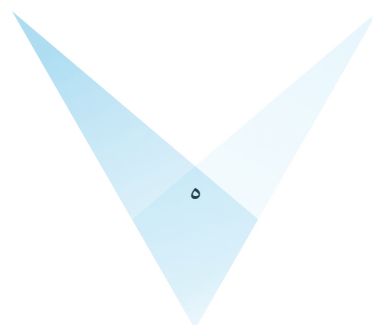
دانشگاه بوعلی سینا همدان

هاشمی، مهدی
(دکتری شیمی تجزیه)

ویراستار:

اداره کل استاندارد استان همدان

ردائی، احسان
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)



فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش‌گفتار
ح	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ اصول آزمون
۵	۵ وسایل
۶	۶ مواد و/یا واکنشگرها
۷	۷ نمونه‌برداری
۹	۸ کالیبراسیون
۱۸	۹ مواد مرجع کنترل کیفیت
۱۹	۱۰ روش آماده‌سازی نمونه
۲۰	۱۱ روش آنالیز نمونه
۲۰	۱۲ محاسبات
۲۴	۱۳ دقت و اریبی

پیش‌گفتار

استاندارد «فرآورده‌های نفتی - تعیین بنزن، تولوئن و کل آروماتیک‌ها در بنزین نهایی به روش کروماتوگرافی گازی/ طیف‌سنجی جرمی» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط تهیه و تدوین شده است، در نودمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۵/۱۱/۱۶ 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 و 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 D5769: 2015, Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

مقدمه

روش‌های آزمون برای تعیین بنزن و مقدار هیدروکربن آروماتیک بنزین برای ارزیابی کیفیت فرآورده بنزین ضروری می‌باشد. این روش آزمون برای بنزین‌های حاوی ترکیبات اکسیژن‌دار (مانند الکل‌ها و اترها) کاربرد دارد. مشخص شده است که ترکیبات اکسیژن‌دار رایج موجود در بنزین نهایی، مزاحمتی در شناسایی بنزن و سایر آروماتیک‌ها ایجاد نمی‌کنند.



فرآورده‌های نفتی - تعیین بنزن، تولوئن و کل آروماتیک‌ها در بنزین نهایی به روش کروماتوگرافی گازی / طیف‌سنجی جرمی

هشدار- در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی درج نشده است. در صورت مواجهه با چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط بهداشت و ایمنی مناسب و اجرای آن بر عهده کاربر این استاندارد است.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری بنزن، تولوئن، سایر ترکیبات آروماتیک مجزای مشخص و کل آروماتیک‌ها در بنزین نهایی موتور شامل بنزین حاوی ترکیبات مخلوط اکسیژن‌دار به روش کروماتوگرافی گازی / طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)^۱ می‌باشد.

این استاندارد برای اندازه‌گیری در گستره‌های غلظتی زیر کاربرد دارد:

- بنزن در گستره غلظتی ۰٫۱٪ تا ۴٪ برحسب درصد حجمی مایع؛

- تولوئن در گستره غلظتی ۱٪ تا ۱۳٪ برحسب درصد حجمی مایع؛

- کل آروماتیک‌ها (C_۶ تا C_{۱۲}) ۱۰٪ تا ۴۲٪ برحسب درصد حجمی مایع.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 ASTM D1298, Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method

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

2-2 ASTM D3606, Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography

2-3 ASTM D4052, Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

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

2-4 ASTM D4057, Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹: سال ۱۳۷۵، روش‌های نمونه‌برداری دستی از مواد و فرآورده‌های نفتی، با استفاده از استاندارد ASTM D4057:1988 تدوین شده است.

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

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱: سال ۱۳۹۳، آماده‌سازی مخلوط‌های مایع برای استفاده به عنوان استانداردهای تجزیه ای - آیین کار، با استفاده از استاندارد ASTM D4307:2010 تدوین شده است.

2-6 ASTM D6708, Practice for Statistical Assessment and Improvement of Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport to Measure the Same Property of a Material

۳ اصطلاحات و تعاریف

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

۱-۳

آروماتیک

Aromatic

هر ترکیب هیدروکربنی حاوی حلقه بنزن یا نفتالن.

۲-۳

ترکیب آروماتیک کالیبره شده

calibrated aromatic component

ترکیبات آروماتیک مجزا که دارای کالیبراسیون مشخص می‌باشند.

۳-۳

سیستم تزریق سرد در ابتدای ستون

cool on-column injector

در کروماتوگرافی گازی این سیستم، سامانه ورود مستقیم نمونه می‌باشد که دمای آن در دمایی کمتر از نقطه جوش گونه‌های مورد آزمون یا حلال برای تزریق تنظیم شده و سپس با سرعت یکسانی تا دمای معادل یا بزرگ‌تر از دمای ستون حرارت داده می‌شود. تزریق سرد در ابتدای ستون به طور معمول به منظور حذف تمایز نقطه جوش در تزریق یا کاهش جذب در لوله شیشه‌ای داخل سیستم تزریق یا هر دو استفاده می‌شود. نمونه به طور مستقیم بر روی قسمت فوقانی لوله ستون موئین تزریق می‌شود.

۴-۳

رابط تقسیم‌کننده باز

open split interface

رابط GC/MS برای حفظ فشار اتمسفری در خروجی ستون موئین به منظور حذف اثرات خلاء طیف‌سنج جرمی بر روی ستون موئین استفاده می‌شود. همچنین این رابط برای رقیق کردن نمونه ورودی به طیف‌سنج جرمی و حفظ خطی بودن پاسخ استفاده می‌شود.

۵-۳

کروماتوگرام یونی بازسازی شده

reconstructed ion chromatogram (RIC)

یک کروماتوگرام جرمی محدود که بیانگر شدت‌های جریان طیفی جرم یونی برای یون‌هایی است که دارای نسبت جرم به بار ویژه می‌باشند. در این استاندارد کروماتوگرام یونی بازسازی شده برای استخراج گزینشی یا شناسایی ترکیبات آروماتیک در حضور ماتریس هیدروکربنی پیچیده مانند بنزین استفاده شده است.

۶-۳

پیش ستون

retention gap

یک پیش ستون غیرفعال با قدرت بازداری کم برای اشیاع پیوندها در کروماتوگرافی گازی وجود دارد. قطبیت پیش ستون باید مشابه با ستون مورد استفاده در آنالیز باشد.

۷-۳

نسبت تقسیم

split ratio

در کروماتوگرافی گازی با ستون موئینه، نسبت کل جریان گاز حامل در ورودی نمونه بر جریان گاز حامل در ستون موئینه می‌باشد که با استفاده از معادله ۱ بیان می‌شود.

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

که در آن:

S سرعت جریان در خروجی تقسیم‌کننده؛

C سرعت جریان در خروجی ستون.

۸-۳

کروماتوگرام یونی کل

total ion chromatogram (TIC)

خروجی کامپیوتر طیف‌سنج جرمی که بیانگر مجموع شدت‌های همه جریان‌های یونی پایش شده یا یک نمونه جریان در پرتو یونی برای هر پایش طیفی است که در برابر شماره طیفی متناظر رسم شده است. کروماتوگرام یونی کل را می‌توان با کروماتوگرام آشکارساز یونیزاسیون شعله تطابق داد.

۹-۳

ترکیبات آروماتیک غیر کالیبره

uncalibrated aromatic component

آروماتیک‌های مجزایی که برای کالیبراسیون در دسترس نمی‌باشند. این ترکیبات از کالیبراسیون چندین ترکیب آروماتیک کالیبره شده تخمین زده می‌شوند.

۱۰-۳

لوله‌های باز با دیواره پوشش داده شده

wall coated open tubular (WCOT)

نوعی از ستون‌های موئینه هستند که لایه نازکی از فاز ساکن بر دیواره داخلی ستون پوشش داده شده است.

۴ اصول آزمون

۴-۱ یک سامانه کروماتوگرافی گازی دارای ستون WCOT دی‌متیل پلی‌سیلوکسان که به طیف‌سنج جرمی دارای پایش سریع متصل بوده و برای آنالیز GC/MS با ستون موئینه مناسب می‌باشد. مقدار کمی از نمونه بدون بارگذاری بیش از حد ستون از طریق قسمت تقسیم‌کننده موئینه یا تزریق سرد در ابتدای ستون تزریق می‌شود. ستون موئینه به طور مستقیم یا از طریق رابط تقسیم‌کننده یا دیگر وسایل مناسب به طیف‌سنج جرمی متصل می‌شود.

۴-۲ کالیبراسیون بر اساس جرم و با استفاده از مخلوط‌هایی با هیدروکربن‌های آروماتیک خالص انجام می‌شود. داده‌های درصد حجمی از چگالی ترکیبات مجزا و چگالی نمونه محاسبه می‌شود. یک کالیبراسیون چند نقطه‌ای شامل حداقل ۵ سطح از غلظت‌های مورد انتظار آروماتیک‌های مجزای مشخص شده می‌باشد. هیدروکربن‌های دوتریم‌دار شده مشخص به عنوان استاندارد داخلی (برای مثال بنزن d6) برای کمی‌سازی بنزن استفاده می‌شوند. هیدروکربن‌های آروماتیک شناسایی نشده موجود که دارای کالیبراسیون مشخص

نمی‌باشند، با استفاده از کالیبراسیون ترکیب کالیبره شده مجاور کمی شده و با سایر ترکیبات آروماتیک برای حصول غلظت کل آروماتیک نمونه جمع می‌شوند.

۳-۴ مخلوط‌های کنترل کیفی مشخص مانند مخلوط‌های کنترل کیفی سنتزی باید جهت پایش عملکرد سامانه GC/MS کالیبره شده آنالیز شوند. آنالیز بنزین به عنوان ماده مرجع اکیدا پیشنهاد می‌شود.

۵ وسایل

۱-۵ کروماتوگرافی گازی

۱-۱-۵ سامانه مجهز با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی و مناسب برای تزریق‌های تقسیمی با ستون WCOT یا تزریق‌کننده سرد در ابتدای ستون که اجازه می‌دهد مقدار کمی از نمونه (برای مثال ۰٫۱ μL) در فضای فوقانی ستون WCOT یا پیش ستون تزریق شود. استفاده از نمونه‌بردار خودکار برای تزریق‌های داخل ستون الزامی می‌باشد.

۲-۱-۵ ستون WCOT حاوی فاز ساکن پیوندی دی‌متیل پلی‌سیلوکسان که ویژگی‌های ارائه شده در زیر را برآورده می‌سازد. برای تزریق در ابتدای ستون، یک ستون حاوی فیلم نازکی از فاز ساکن، به عنوان مثال ۴ تا ۵ μm، برای جلوگیری از پر شدن بیش از حد ستون نمونه پیشنهاد می‌شود.

$$R = \frac{2(t_1 - t_2)}{1,699 (y_2 + y_1)}$$

t_2 زمان بازداری ۱، ۳، ۵- تری متیل بنزن؛

t_1 زمان بازداری ۱- متیل - ۲- اتیل بنزن؛

y_2 پهنای پیک در نصف ارتفاع ۱، ۳، ۵- تری متیل بنزن؛

y_1 پهنای پیک در نصف ارتفاع ۱- متیل - ۲- اتیل بنزن؛

R تفکیک بین ۱، ۳، ۵- تری متیل بنزن و ۱- متیل - ۲- اتیل بنزن در مقدار ۳٪ جرمی هر یک از ترکیبات باید معادل یا بزرگ‌تر از ۲ باشد.

۲-۵ طیف‌سنج جرمی

۱-۲-۵ طیف‌سنج جرمی با قابلیت بمباران الکترونی در ولتاژ الکترونی ۷۰ V یا بالاتر و هم‌چنین با قابلیت پایش گستره جرمی کمی مشخص شده یا m/e. گستره پایش جرمی باید جرم‌های تحت پوشش موردنظر برای سنجش کمی را پوشش داده و حداقل ۵ پایش را در سراسر عرض پیک در نصف ارتفاع پیک برای ۱٪ جرمی تا ۳٪ جرمی تولوئن ایجاد کرده و جرم‌های موردنظر برای کمی‌سازی را پوشش دهد. گستره پایش ۴۱ دالتون تا ۲۰۰ دالتون مناسب می‌باشد.

۵-۲-۲ طیف‌سنج جرمی باید قابلیت اتصال به کروماتوگراف گازی و ستون‌های WCOT را داشته باشد. این رابط باید دارای دمایی به اندازه کافی بالا باشد تا از چگالش ترکیبات با نقطه جوش بالاتر از 220°C ممانعت نماید. دمای رابط به طور معمول 20°C بالاتر از دمای نهایی ستون می‌باشد. از ارتباط مستقیم ستون با طیف‌سنج جرمی می‌توان استفاده کرد. یک رابط تقسیم‌کننده با کنترل‌کننده‌های جریان قابل برنامه‌ریزی به ویژه برای تزریق‌کننده‌های سرد در ابتدای ستون جهت حفظ ترکیبات آروماتیک در خط طیف‌سنج جرمی و در همان زمان برای تشخیص و شناسایی غلظت‌های کمتر ترکیبات آروماتیک استفاده می‌شود. برای مثال در یک رابط تقسیم‌کننده باز از جریان گاز بیشتری برای ترکیباتی با غلظت بالا همانند تولوئن و زایلین استفاده کرده و از سرعت جریان گاز کمتری در طی رقیق‌سازی غلظت پائین‌تر بنزن و ترکیبات C9+ استفاده می‌کند. استفاده از سایر رابط‌ها، مشروط بر برآورده کردن الزامات ارائه شده در بندهای ۸ و ۹ مجاز می‌باشد.

۵-۲-۳ یک سامانه کامپیوتری باید به طیف‌سنج جرمی متصل بوده تا اجازه دهد پایش جرم‌های پیوسته یا مجموع کروماتوگرام یونی برای مدت زمان برنامه‌ریزی شده کروماتوگرافی حاصل شود و قادر به آنالیز تکراری 0.1% جرمی 4.1 دی‌اتیل بنزن با نسبت سیگنال به نوفه پنج باشد. نرم‌افزار سامانه کامپیوتری باید دارای قابلیت جستجو در هر اجرای GC/MS برای یون‌های خاص یا یون‌های بازسازی شده و رسم نمودار شدت یون‌ها در برابر زمان یا تعداد اسکن‌ها باشد. قابلیت انتگرال‌گیری مساحت زیر پیک یون‌ها برای کمی‌سازی الزامی است. توصیه می‌شود نرم‌افزار، دارای شناسایی خودکار ترکیبات آروماتیک مطابق با زیربند ۱۲-۱-۱ باشد.

۶ مواد و/یا واکنشگرها

۶-۱ گاز حامل، از گاز هلیوم یا هیدروژن استفاده کنید. توصیه می‌شود حداقل خلوص گاز حامل مورد استفاده 99.999% مولی باشد. برای حذف اکسیژن ناچیز موجود در گاز حامل که سبب عملکرد نادرست ستون WCOT کروماتوگرافی گازی می‌شود، خالص‌سازی اضافی با استفاده از واکنشگرهای گازشویی^۱ که به صورت تجاری در دسترس می‌باشد الزامی است.

هشدار- هلیوم و هیدروژن تحت فشار بالا می‌باشند. هیدروژن انفجارپذیر بوده و جابه‌جایی آن باید تحت شرایط خاص انجام شود.

۶-۲ حلال‌های رقیق‌کننده، ۲، ۲، ۴-تری‌متیل پنتان (ایزو اکتان)، n-هپتان، n-نونان، سیکلو هگزان یا تولوئن یا ترکیبی از این حلال‌ها به عنوان حلال در آماده‌سازی مخلوط‌های کالیبراسیون استفاده می‌شود.

1- Scrubbing reagents



هشدار - نمونه‌های بنزین و حلال‌های مورد استفاده به عنوان واکنشگر مانند ایزواکتان، سیکلو هگزان، n- هپتان، n- اکتان و تولوئن قابل اشتعال بوده و در صورت بلعیدن یا تنفس مضر یا کشنده می‌باشند. بنزن به عنوان یک عامل سرطان‌زا شناخته شده است. در هنگام استفاده از حلال‌های مذکور از تهویه مناسب باید استفاده شود. در هنگام آماده‌سازی نمونه‌ها و استانداردها استفاده از دستکش و عینک ایمنی الزامی می‌باشد. توصیه می‌شود نمونه‌ها در آزمایشگاهی با تهویه مناسب نگهداری شوند.

یادآوری - تولوئن به عنوان حلال فقط باید برای آماده‌سازی ترکیبات C9+ استفاده شود و باید عاری از ترکیبات آروماتیک تداخل‌کننده باشد.

۳-۶ استانداردهای داخلی، آنالوگ‌های دوتریم‌دار شده بنزن، اتیل بنزن و نفتالن که در جدول ۱ مشخص شده‌اند، به عنوان استاندارد داخلی استفاده می‌شوند زیرا دارای مشخصه‌های کروماتوگرافی مشابه با ترکیبات مورد آنالیز می‌باشند. نفتالن دوتریم‌دار شده، یک ترکیب رطوبت‌گیر است و باید دور از رطوبت زیاد نگهداری شود.

۴-۶ استانداردها برای کالیبراسیون و شناسایی، هیدروکربن‌های آروماتیک مورد استفاده برای آماده‌سازی استانداردها باید دارای خلوص % ۹۹ یا بیشتر باشند (به جدول ۱ مراجعه شود). در صورتی که واکنشگرهایی با خلوص بالا در دسترس نباشند، ارزیابی درست واکنشگر را با استفاده از GC به خوبی کالیبره شده یا سایر تکنیک‌ها انجام دهید. غلظت ناخالصی‌هایی که با ترکیبات کالیبراسیون همپوشانی دارند باید مشخص بوده تا برای تصحیح غلظت ترکیبات کالیبراسیون استفاده شوند. به دلیل ایجاد خطای ناشی از تصحیحات ناخالصی‌ها، استفاده از واکنشگرهایی با درجه خلوص بالا اکیدا پیشنهاد می‌شود. استانداردها با مطابقت زمان بازداری در طیف جرمی جهت کالیبراسیون و شناسایی استفاده می‌شوند (به زیربند ۱۲-۱-۱ مراجعه شود). نفتالن یک ترکیب رطوبت‌گیر می‌باشد، بنابراین توصیه می‌شود ترکیب مذکور دور از محیط‌هایی با رطوبت بالا نگهداری شود.

۷ نمونه‌برداری

۱-۷ باید اطمینان حاصل شود که نمونه مورد آنالیز نماینده منبع سوختی است که از آن نمونه گرفته شده است. هنگام به دست آوردن نمونه از مخازن انبارش یا خطوط لوله از استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ استفاده کنید. برای برآوردن ویژگی‌های نظارتی خاص ممکن است استفاده از روش‌های نمونه‌برداری ویژه لازم باشد.

۲-۷ در هنگام نمونه‌برداری و در طی آنالیز جهت به حداقل رساندن اتلاف هیدروکربن‌های سبک از نمونه بنزین باید اقدامات مناسبی در نظر گرفته شود. پس از دریافت نمونه در آزمایشگاه، نمونه را در ظرف اصلی آن در دمای بین 0°C و 5°C قبل و پس از برداشت مقداری از نمونه، برای آنالیز خنک کنید.

۳-۷ نمونه را برای آنالیز با استاندارد(های) داخلی آماده کنید. نمونه را خنک کرده و ویال نمونه‌بردار خودکار را تا حجم تقریبی ۹۰٪ آن پر کنید. بلافاصله باقیمانده نمونه را مجدد خنک کرده و در صورت لزوم از تبخیر آن برای آنالیزهای بعدی محافظت کنید. برای جلوگیری از تبخیر نمونه، توصیه می‌شود ویال‌های نمونه‌بردار خودکار را تا زمان بارگذاری در نمونه‌بردار در دمای بین ۰ °C و ۵ °C نگهداری کنید.

جدول ۱- یون‌های کمی طیف‌سنج جرمی برای ترکیبات نمونه و استانداردهای داخلی

یون ISTD (دالتون)	استاندارد داخلی (ISTD)	یون اولیه (دالتون)	CAS NO.	ترکیب
۸۴+۸۳	بنزن - d6	۷۸	۷۱-۴۳-۲	بنزن
۱۱۶+۱۱۵ یا ۱۰۰+۹۹	اتیل بنزن - d10 یا تولوئن - d8	۹۲	۱۰۸-۸۸-۳	تولوئن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۰۶	۱۰۰-۴۱-۴	اتیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۰۶	۱۰۸-۳۸-۳	۱، ۳- دی متیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۰۶	۱۰۶-۴۲-۳	۱، ۴- دی متیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۰۶	۹۵-۴۷-۶	۱، ۲- دی متیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۹۸-۸۲-۸	(۱- متیل اتیل) - بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۱۰۳-۶۵-۱	پروپیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۶۲۰-۱۴-۴	۱- متیل - ۳- اتیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۶۲۲-۹۶-۸	۱- متیل - ۴- اتیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۱۰۸-۶۷-۸	۱، ۳، ۵- تری متیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۶۱۱-۱۴-۳	۱- متیل - ۲- اتیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۹۵-۶۳-۶	۱، ۲، ۴- تری متیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۲۰	۵۲۶-۷۳-۸	۱، ۲، ۳- تری متیل بنزن
۱۱۶+۱۱۵	اتیل بنزن - d10	۱۱۷	۴۹۶-۱۱-۷	ایندن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۳۴	۱۰۵-۰۵-۵	۱، ۴- دی اتیل بنزن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۳۴	۱۰۴-۵۱-۸	۱۱- بوتیل بنزن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۳۴	۱۳۵-۰۱-۳	۱، ۲- دی اتیل بنزن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۳۴	۹۵-۹۳-۲	۱، ۲، ۴، ۵- تترامتیل بنزن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۳۴	۵۲۷-۵۳-۷	۱، ۲، ۳، ۵- تترامتیل بنزن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۲۸	۹۱-۲۰-۳	نفتالن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۴۲	۹۱-۵۷-۶	۲- متیل - نفتالن
۱۳۶+۱۳۵	نفتالن - d8	۱۴۲	۹۰-۱۲-۰	۱- متیل - نفتالن

۸ کالیبراسیون

۸-۱ آماده‌سازی استانداردهای کالیبراسیون، استانداردهای کالیبراسیون چند جزیی را با استفاده از همه ترکیبات مذکور در جدول ۱ و مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱ آماده کنید. استانداردها را با ترکیب کردن هیدروکربن‌های آروماتیک مجزا در یک مخلوط یا چند مجموعه آماده کنید. چندین مجموعه را به شرح زیر آماده کنید.

- مجموعه (I) شامل بنزن، متیل بنزن (تولوئن)، اتیل بنزن، ۱، ۲-دی‌متیل بنزن، ۱، ۳-دی‌متیل بنزن و ۱، ۲، ۴-تری‌متیل پنتان (ایزواکتان) به عنوان حلال رقیق کننده.

- مجموعه (II) شامل باقیمانده ترکیبات C 9+ با استفاده از مخلوط ۲، ۲، ۴-تری‌متیل پنتان و متیل بنزن (تولوئن) با نسبت حجمی ۵۰+۵۰ به عنوان حلال رقیق کننده.

استفاده از سایر حلال‌ها مانند n-نونان یا حلال‌های مشابه جهت بهبود حلالیت و عملکرد طیف‌سنج جرمی یا کروماتوگرافی مجاز می‌باشد، مشروط بر آنکه این حلال‌ها دارای ترکیبات آروماتیکی که قابل تعیین بوده و با آنالیز تداخل می‌کنند، نباشند.

یادآوری ۱- آماده‌سازی بیج‌های ترکیبات مجموعه I و II به صورت وزنی (بدون حلال) آسان‌تر می‌باشد. پس از توزین ترکیبات مجموعه I و II، رقیق‌سازی را با استانداردهای مناسب انجام دهید. استانداردهای داخلی برای مجموعه I، بنزن-d6 و اتیل بنزن-d10 می‌باشند. اضافه کردن تولوئن-d8 به مخلوط استاندارد داخلی برای کمی‌سازی تولوئن مجاز می‌باشد. استانداردهای داخلی برای مجموعه II، اتیل بنزن-d10 و نفتالن-d8 می‌باشد.

یادآوری ۲- بیج‌های استاندارد داخلی به صورت آماده موجود بوده و به استانداردهای کالیبراسیون و نمونه‌ها در یک مرحله اضافه می‌شوند.

حداقل پنج محلول کالیبراسیون را به صورت جرمی برای مخلوط‌های جداگانه شامل همه ترکیبات کالیبراسیون آماده کنید. برای تولوئن، سه استاندارد کالیبراسیون باید بالای نقطه % ۵۰ گستره کالیبراسیون باشد. در صورتی که منحنی کالیبراسیون غیرخطی مشاهده شود، اضافه کردن ششمین استاندارد کالیبراسیون برای بهتر شدن غیرخطی بودن منحنی کالیبراسیون در گستره‌های غلظتی بالاتر پیشنهاد می‌شود. در صورتی که محلول‌های کالیبراسیون به صورت مجموعه‌ای آماده شده‌اند، برای هر مجموعه، پنج محلول جداگانه را در گستره غلظتی مورد نظر آماده کنید. برای مثال پنج محلول کالیبراسیون برای مجموعه (I) و پنج محلول کالیبراسیون برای مجموعه (II). در جدول ۲، حجم‌های پیشنهادی برای اغلب استانداردهای کالیبراسیون ارائه شده است. این غلظت‌ها را در صورت لزوم تنظیم کرده تا اطمینان حاصل شود که غلظت ترکیبات در نمونه‌های واقعی با نمونه‌های کالیبراسیون یکسان هستند. ترکیبات جامد را به صورت مستقیم در بالن یا ویال وزن کنید. سایر استانداردهای رقیق‌تر را به صورت جداگانه و با توزین مقدار مناسبی از ترکیبات آروماتیک خالص آماده کنید. استانداردهای کالیبراسیون را مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱ آماده کنید.

جدول ۲- چگالی‌های نسبی و غلظت‌های کالیبراسیون

ترکیبات کالیبراسیون آماده شده در دو مجموعه مخلوط	ترکیبات کالیبراسیون آماده شده در یک مخلوط مجزا	بالاترین غلظت محلول کالیبراسیون (درصد حجمی یا ml / 100 ml)	چگالی نسبی در دمای ۱۵/۵۶ °C (۶۰ °F)	ترکیب
مجموعه I	مجموعه I	۵	۰,۸۸۴۵	بنزن
مجموعه I	مجموعه I	۱۹	۰,۸۷۱۹	تولوئن
مجموعه I	مجموعه I	۵	۰,۸۷۱۸	اتیل بنزن
مجموعه I	مجموعه I	۶	۰,۸۶۸۸	۱، ۳- دی متیل بنزن
مجموعه I	مجموعه I	۶	۰,۸۶۵۷	۱، ۴- دی متیل بنزن
مجموعه I	مجموعه I	۶	۰,۸۸۴۶	۱، ۲- دی متیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۶۴	(۱- متیل اتیل) بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۶۵	پروپیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۹۱	۱-متیل - ۳- اتیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۵۷	۱-متیل - ۴- اتیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۹۶	۱، ۳، ۵- تری متیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۸۵۱	۱- متیل - ۲- اتیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۵	۰,۸۸۰۳	۱، ۲، ۴- تری متیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۹۸۷	۱، ۲، ۳- تری متیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۹۶۸۹	ایندن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۶۴	۱، ۴- دی اتیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۶۴۶	II- بوتیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۸۴۳	۱، ۲- دی اتیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۳	۰,۸۹۱۵	۱، ۲، ۴، ۵- تترامیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۲	۰,۸۹۴۶	۱، ۲، ۳، ۵- تترامیل بنزن
مجموعه II	مجموعه I	۲ ^a	۱,۰۰۰	نفتالن
مجموعه II	مجموعه I	۲ ^a	۱,۰۰۰	۲- متیل - نفتالن
مجموعه II	مجموعه I	۲	۰,۰۲۴۵	۱- متیل - نفتالن
-	-	-	۰,۰۰۰	ایندن کالیبره نشده
-	-	-	۰,۸۷۷۸	بنزن - C10 کالیبره نشده
-	-	-	۱,۰۰۰	بنزن - C11 کالیبره نشده
-	-	-	۱,۰۰۰	بنزن - C12 کالیبره نشده

^a این ترکیبات در دمای محیط به صورت جامد می باشند. این مقادیر برحسب g/100 ml می باشند.

- ۱-۱-۸ درپوش بالن حجمی ۱۰۰ ml یا ویال را قرار داده و وزن خالص آن‌ها را با دقت ۰٫۱ mg ثبت کنید.
- ۲-۱-۸ درپوش را برداشته و به دقت ترکیبات آروماتیک (از ترکیبی با کمترین فراریت) را به بالن یا ویال اضافه کنید. درپوش بالن را قرار داده و وزن خالص ترکیبات آروماتیک اضافه شده، Wi، را با دقت ۰٫۱ mg ثبت کنید.
- ۳-۱-۸ اضافه کردن و توزین برای هر ترکیب آروماتیک را تکرار کنید.

۲-۸ روش کالیبراسیون GC/MS

- ۱-۲-۸ سامانه GC/MS را مطابق با دستورالعمل سازنده و مجموعه شرایط عملکردی آنالیز آماده کنید. در جدول ۳ شرایط عملکردی پیشنهادی برای مدل‌های تزریق در ابتدای ستون و تقسیمی ارائه شده است.
- ۲-۲-۸ قبل از آغاز کالیبراسیون، طیف‌سنج جرمی را مطابق با دستورالعمل سازنده روشن کنید. سامانه داده‌های طیف‌سنج جرمی را برای به دست آوردن حالت پایش کامل (TIC-RIC) تنظیم کنید.
- ۳-۲-۸ ستون WCOT باید الزامات تفکیک‌پذیری مذکور در زیربند ۵-۱-۲ را در هنگام نصب سامانه GC/MS برآورده نماید.
- ۴-۲-۸ محلول ۱، ۴-دی‌اتیل بنزن با غلظت ۰٫۰۱٪ جرمی را آماده کرده و بررسی کنید که نسبت سیگنال به نوفه آن حداقل پنج در جرم ۱۳۴ قابل تشخیص است.
- ۵-۲-۸ محلول ۱، ۲، ۳-تری‌متیل بنزن با غلظت ۳٪ جرمی را تزریق کرده و تایید کنید که الگوی شکست طیف‌سنج جرمی را مطابق با جدول ۴ فراهم می‌کند.
- ۶-۲-۸ به صورت همزمان استانداردهای کالیبراسیون را آنالیز کنید.

جدول ۳- مثال‌هایی از شرایط GC/MS^a

شرایط ۳	شرایط ۲	شرایط ۱	
کروماتوگرافی گازی (GC)			
۲۰ m × ۰٫۱۸ mm df = ۰٫۴ um دی‌متیل پلی سیلوکسان	۶۰ m × ۰٫۳۲ mm df = ۵٫۰ um دی‌متیل پلی سیلوکسان	۶۰ m × ۰٫۲۵ mm df = ۱٫۰ um دی‌متیل پلی سیلوکسان	ستون
تقسیم‌کننده	در ابتدای ستون خنک	تقسیم‌کننده	نوع سیستم تزریق
تقریباً ۱:۷۰۰	-	۱:۲۵۰	نسبت تقسیم در سیستم تزریق
۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱ - ۰٫۵	حجم تزریق (μl)
۲۵۰	دمای گرمخانه	۲۵۰	دمای سیستم تزریق (°C)
۳۵ °C (۱ min) با سرعت ۲۵ °C/min به دمای ۲۱۰ °C (۱ min) برسد	۵۰ °C (۰ min) با سرعت ۲ °C/min به دمای ۱۹۰ °C (۰ min) برسد، سپس با سرعت ۳۰ °C/min به دمای ۳۰۰ °C برسد	۶۰ °C (۰ min) با سرعت ۳ °C/min به دمای ۱۲۰ °C (۰ min) برسد، سپس با سرعت ۱۰ °C/min به دمای ۲۵۰ °C برسد	دمای گرمخانه (آون)
هلیوم	هیدروژن	هلیوم	گاز حامل
۵۰ °C در ۳۰ cm/s	۳۰۰ °C در ۴۲ cm/s	۵۰ °C در ۳۵ cm/s	سرعت جریان خطی گاز حامل
رابط GC/MS:			
مستقیم	تقسیم باز با جریان متغیر	مستقیم	نوع رابط GC/MS
۲۵۰	۲۸۰	۲۸۰	دمای رابط (°C)
طیف‌سنج جرمی (MS):			
چهار قطبی	چهار قطبی	چهار قطبی	نوع MS
پایش کامل ^b	پایش کامل ^b	پایش کامل ^b	روش به دست آمدن داده‌های MS
۱۰	>۱	>۱	سرعت پایش (ثانیه/پایش)
تقریباً ۲۵۰	تقریباً ۲۵۰	تقریباً ۲۵۰	دمای منبع (°C)
^b ۷۰	^b ۷۰	^b ۷۰	ولتاژ یونیزاسیون (eV)
۱۷۰ - ۷۰	۲۰۰ - ۴۵	۳۰۰ - ۴۵	گستره پایش جرمی
<p>^a شرایط عملکردی مذکور به وسیله چندین آزمایشگاه گزارش شده است. استفاده از سایر شرایط که مطابق با ویژگی‌های این استاندارد باشد، مجاز است.</p> <p>^b شرایط عملکردی معین باید همانگونه که نشان داده شده است، استفاده شود.</p>			

جدول ۴- الزامات طیفی طیفسنج جرمی برای ۱، ۲، ۳- تری متیل بنزن % ۳ جرمی

چگالی نسبی	یون (m/e)
۶۰ - ۳۰	۱۲۰
۱۰۰	۱۰۵
۱۵ - ۷	۹۱

۳-۸ محاسبات کالیبراسیون

۳-۸-۱ پس از کامل شدن آنالیز استانداردهای کالیبراسیون، مساحت پیک هر ترکیب کالیبراسیون و استانداردهای داخلی را با استفاده کروماتوگرام یون بازسازی شده (RIC) یون کالیبراسیون مشخصه مذکور در جدول ۱ انتگرال گیری کنید. مساحت پیک یون استخراج شده در زمان بازداری ترکیب آروماتیک موردنظر (یا استاندارد داخلی) را به دست آورید.

۳-۸-۱-۱ هنگامی که از استانداردهای داخلی دوتریم دار شده از بیج یا بهره‌های مختلف برای کالیبراسیون و نمونه‌ها استفاده شود، ممکن است غلظت ترکیبات آروماتیک به صورت نادرست به دست آید. دقیق‌ترین نتایج هنگام استفاده از بیج یکسان استانداردهای داخلی برای کالیبراسیون و نمونه به دست می‌آید. با این حال، در صورتی که نسبت شدت‌های $(M-1)/M$ برای استانداردهای داخلی در استانداردهای کالیبراسیون تقسیم بر نسبت شدت‌های $(M-1)/M$ استانداردهای داخلی متناظر در نمونه مورد آنالیز کمتر از ۰٫۹۷ یا بزرگ‌تر از ۱٫۰۳ (اختلاف نسبی % ۳±) باشد می‌توان برای کمی‌سازی از مجموع M و $(M-1)$ برای کل شدت‌های استانداردهای داخلی دوتریم دار شده^۱ استفاده کرد. در صورتی که نتایج در محدوده ۰٫۹۷ تا ۱٫۰۳ باشد یا در صورتی که بیج یکسانی از استانداردهای داخلی برای استانداردهای کالیبراسیون و نمونه‌ها استفاده شود، می‌توان از یون مولکولی M استانداردهای داخلی برای کمی‌سازی استفاده کرد. در جدول ۱ یون‌های M و $M-1$ برای استانداردهای داخلی دوتریم دار شده ارائه شده است.

۳-۸-۱-۲ استانداردهای داخلی دوتریم دار شده ممکن است پیک‌های چندتایی یا شاخه‌دار را به دلیل تفکیک‌پذیری هومولوگ‌های دوتریم دار شده مختلف از خود نشان دهند. در صورت ایجاد چنین پیک‌هایی همه پیک‌ها یا شاخه‌ها یا هر دو را جمع کنید.

۳-۸-۲ نسبت پاسخ (rsp_i) را با استفاده از معادله ۲ رسم کنید.

$$rsp_i = (A_i / A_s) \quad (2)$$

که در آن:

1- Total intensities of the deuterated internal standards

A_i مساحت پیک ترکیب آروماتیک i ؛

A_s مساحت پیک استاندارد داخلی.

این نمودار را با استفاده از نسبت پاسخ در محور Y ها در برابر نسبت تعداد amt_i رسم کنید. amt_i را با استفاده از معادله ۳ محاسبه کنید.

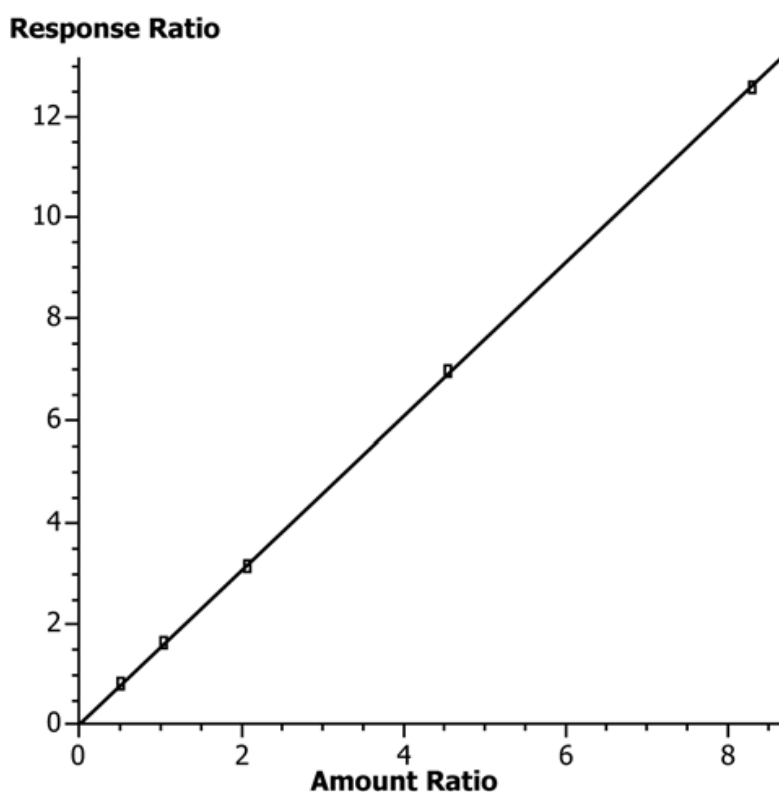
$$amt_i = (W_i / W_s) \quad (3)$$

که در آن:

W_i جرم ترکیب آروماتیک i در استاندارد کالیبراسیون؛

W_s جرم استاندارد داخلی در استاندارد کالیبراسیون.

منحنی کالیبراسیون را برای هر ترکیب آروماتیک مشخص شده در جدول ۲ رسم کنید. در شکل ۱ مثالی از منحنی کالیبراسیون ارائه شده است.



شکل ۱- مثالی از منحنی کالیبراسیون برای ترکیبات آروماتیک

۳-۳-۸ مقدار همبستگی، r^2 را برای هر منحنی کالیبراسیون آروماتیک بررسی کنید. مقدار r^2 باید حداقل ۰٫۹۹ یا بهتر باشد. r^2 را با استفاده از معادله ۴ محاسبه کنید.

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

که در آن:

$$x = X_i - \bar{x} \quad (۵)$$

$$y = Y_i - \bar{y} \quad (۶)$$

که در آن:

X_i نقطه داده نسبی amt_i ؛

\bar{x} مقادیر میانگین برای همه نقاط داده (amt_i) ؛

Y_i نقطه داده نسبی rsp_i متناظر؛

\bar{y} مقادیر میانگین برای همه نقاط داده amt_i .

با استفاده از داده‌های ارائه شده در جدول ۵، r^2 را با استفاده از معادله ۷ محاسبه کنید.

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{(5)(5)}{(10,0)(2,5)} = 1.0 \quad (۷)$$

جدول ۵- مثالی از مجموعه داده‌ها 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	
۰٫۱۰	۰٫۱۰	۰٫۱۰	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	
۲٫۵	۱۰٫۰	۵٫۰	۰٫۰	۰٫۰	۷٫۵	۱۵٫۰	مجموع
					۱٫۵	۳٫۰	میانگین
					(\bar{y})	(\bar{x})	

۸-۳-۴ حداقل مربعات خطی^۱، برای هر مجموعه داده کالیبراسیون ترکیب آروماتیک i ، حداقل مربعات خطی را با استفاده از معادله ۸ محاسبه کنید.

$$(rsp)_i = (m_i)(amt)_i + b_i \quad (۸)$$

که در آن:

rsp_i نسبت پاسخ برای آروماتیک I (y-axis)؛

m_i شیب معادله خطی برای آروماتیک I؛

amt_i نسبت برای آروماتیک I (x-axis).

عرض از مبدا $b_i = y -$

مقادیر m_i و b_i را با استفاده از معادله ۹ محاسبه کنید.

$$m_i = \Sigma xy / \Sigma x^2 \quad (۹)$$

و

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} \quad (۱۰)$$

برای مثال در جدول ۵:

$$m_i = 5 / 10 = 0,5 \quad (۱۱)$$

و

$$b_i = 0 \quad (۱۲)$$

حداقل مربعات خطی برای مثال بالا در جدول ۵ مطابق با معادله ۱۳ می‌باشد.

$$(rsp)_i = 0,5(amt)_i + 0 \quad (۱۳)$$

یادآوری - به‌طور معمول b_i صفر نمی‌باشد و ممکن است مثبت یا منفی باشد. برای سهولت امر، جهت تعیین کمی ترکیبات کالیبره نشده، منحنی‌های کالیبراسیون از عرض از مبدا صفر ($b_i=0$) عبور داده می‌شود تا از نتایج منفی محاسبه شده برای ترکیبات کالیبره نشده با غلظت‌های بسیار پایین موجود در نمونه‌ها، جلوگیری شود. نرم‌افزارهای موجود در سامانه‌های GC/MS این عملیات را انجام می‌دهند. در شکل ۱ مثالی از منحنی کالیبراسیون که از عرض از مبدا صفر عبور داده شده است، ارائه گردیده است.

۸-۳-۵ معیار عرض از مبدا Y برای منحنی‌های کالیبراسیونی که از صفر عبور داده نمی‌شوند، برای کالیبراسیون بهینه، مقدار مطلق عرض از مبدا Y (b_i) باید حداقل باشد، یعنی A_i هنگامی که w_i کمتر از

٪ ۰٫۱ جرمی باشد به صفر نزدیک باشد. همانگونه که A_i به صفر نزدیک می‌شود، معادله جهت تعیین درصد جرمی آروماتیک i یا w_i به معادله ۱۴ تبدیل می‌شود.

$$w_i = (b_i / m_i)(W_s / W_g) 100 \% \quad (14)$$

که در آن:

w_i درصد جرمی آروماتیک i ؛

W_s جرم استاندارد داخلی اضافه شده به نمونه‌های بنزین برای کمی‌سازی هیدروکربن آروماتیک i ، برحسب گرم (g)؛

W_g جرم نمونه‌های بنزین، برحسب گرم (g).

قابل قبول بودن عرض از مبدا- y منحنی کالیبراسیون هر ترکیب آروماتیک را با جانشین نمودن شیب متناظر (m_i) و عرض از مبدا (b_i) با مقادیر نوعی (یا میانگین) برای جرم نمونه (W_i) در معادله ۱۴ تعیین کنید. در صورتی که درصد جرمی ترکیب آروماتیک i محاسبه شده (W_i) کمتر از ٪ ۰٫۱ جرمی نباشد، انتگرال‌گیری سامانه GC/MS و همه استانداردهای کالیبراسیون را بررسی و مجدد کالیبره نمایید.

۸-۳-۶ تمام تلاش‌ها جهت به دست آوردن منحنی‌های کالیبراسیون خطی برای اطمینان از عملکرد کروماتوگرافی بهینه بوده و باید اطمینان حاصل شود که سیگنال MS اشباع نشده است. با این حال، برای ترکیبات موجود در غلظت‌های بیشتر در نمونه‌ها مانند تولوئن، منحنی‌های غیرخطی ایجاد می‌شود. برای چنین ترکیباتی روش کمی‌سازی ارائه شده در زیربندهای زیر را استفاده کنید.

۸-۳-۶-۱ نمودار غلظت ترکیب در برابر فاکتور پاسخ ترکیب هر استاندارد کالیبراسیون را رسم کنید.

۸-۳-۶-۲ در صورتی که انحراف نسبی فاکتورهای پاسخ برای استانداردهای غلیظ‌تر کمتر از ٪ ۵ نسبت به فاکتورهای پاسخ استانداردهای با غلظت کمتر در گستره خطی باشد از منحنی خطی مناسب برای همه نقاط کالیبراسیون استفاده کنید.

۸-۳-۶-۳ در صورتی که انحراف نسبی در زیربند ۸-۳-۶-۲ در گستره ٪ ۵ تا ٪ ۱۰ باشد، از مربع درجه ۲ استفاده کنید.

۸-۳-۶-۴ در صورتی که انحراف نسبی در زیربند ۸-۳-۶-۲ بزرگ‌تر از ٪ ۱۰ باشد، نمونه‌ها را نمی‌توان تا زمانی که انحراف تصحیح شود آنالیز کرد.

۸-۳-۷ در صورتی که نتایج مواد مرجع کنترل کیفی در حدود رواداری مشخص شده در زیربند ۹-۱ نباشد، سامانه GC/MS را باید مجدد کالیبره نمود.

۹ مواد مرجع کنترل کیفیت

۹-۱ پس از کامل شدن کالیبراسیون، مواد مرجع کنترل کیفی مذکور در جدول ۶ را آماده کنید. مواد مرجع مذکور را مطابق با بندهای ۱۰ تا ۱۲ آنالیز کنید. مقادیر هیدروکربن‌های آروماتیک مجزا و هیدروکربن‌های آروماتیک کل به دست آمده باید در $\pm 5\%$ مقادیر نسبی مواد مرجع آماده شده (برای مثال بنزن 0.5 ± 1.0) باشند، به استثنای ۱، ۲، ۴ و ۵ - تترامتیل بنزن و نفتالن این مقادیر باید در حدود $\pm 10\%$ مقادیر نسبی مشخص شده باشند. در صورتی که مقادیر مجزا خارج از گستره مشخص شده باشد، کالیبراسیون و پارامترهای دستگاهی شامل خطی بودن تقسیم‌کننده قسمت تزریق^۱ (در مورد غلظت و نقطه جوش) را برای محلول‌های کالیبراسیون، خطی بودن پاسخ طیف‌سنج جرمی، خلوص واکنشگرها، پایداری یا تکرارپذیری سامانه GC/MS، درستی آماده‌سازی مواد مرجع کنترل کیفی و غیره را بررسی کنید. نمونه‌هایی بدون داشتن ویژگی‌های کنترل کیفی را آنالیز نکنید.

جدول ۶- ترکیب مواد مرجع کنترل کیفیت

ترکیب	غلظت (% جرمی)
هگزان	۱۲
هپتان	۱۷
اکتان	۱۷
دکان	۱۲
دودکان	۵
۲، ۲، ۴- تری متیل پنتان	۱۲
بنزن	۱
تولوئن	۹
۱، ۳- دی متیل بنزن	۳
۱، ۲- دی متیل بنزن	۳
اتیل بنزن	۳
۱، ۲، ۴- تری متیل بنزن	۳
۱، ۲، ۴ و ۵- تترامتیل بنزن	۲
نفتالن	۱
کل هیدروکربن‌های آروماتیک‌ها	۲۵

1- linearity of injection port splitter

۲-۹ علاوه بر بنزین عاری از ترکیبات اکسیژن دار معمول در صورتی که نمونه‌ها حاوی افزودنی‌های سوختی اکسیژن دار مانند اتانول یا متیل-ترشیو- بوتیل اتر (MTBE) باشند، پیشنهاد می‌شود برای بررسی عملکرد کروماتوگرافی، چندین ماده مرجع کنترل کیفی حاوی افزودنی‌های اکسیژن دار اصلی در سطوح تعیین شده در بنزین آماده شوند.

۳-۹ در صورتی که کالیبراسیون حداقل مربعات خطی نتایجی ایجاد کند که مطابق با $\pm 5\%$ ویژگی‌ها برای مواد مرجع مذکور نباشد، منحنی کالیبراسیون را از عرض از مبدا صفر (یعنی $b_i=0$) با استفاده از نرم‌افزار کمی‌سازی GC/MS عبور داده و نتایج برای مواد مرجع را مجدد محاسبه کنید. برای ترکیبات موجود در غلظت‌های بالا مانند تولوئن، از منحنی‌های درجه ۲، مطابق با زیربند ۸-۳-۶ استفاده کنید. در صورتی که نتایج برای مواد مرجع هنوز دارای خطا می‌باشد، کالیبراسیون و تنظیمات دستگاه را بررسی کنید.

۴-۹ مواد مرجع کنترل کیفی را قبل از هر بیچ نمونه آنالیز کنید. توصیه می‌شود نمونه‌ها با مواد مرجع مشخص شده در زیربند ۹-۱ یکسان باشند. در صورتی که مواد مرجع، ویژگی‌های مشخص شده در زیربند ۹-۱ را برآورده نمی‌سازد، نمونه‌ها را بلافاصله بعد از آنالیز مواد مرجع، مشکوک در نظر گرفته و مجدد آزمون کنید.

۵-۹ علاوه بر آنالیز نمونه کنترل QC در جدول ۶ توصیه می‌شود که مواد مرجع بنزین به صورت معمول به عنوان قسمتی از برنامه QC آنالیز شوند. مواد مرجع بنزین به صورت تجاری در دسترس می‌باشند.

۱۰ روش آماده‌سازی نمونه

۱-۱۰ وزن خالص ظرف نمونه (بالن حجمی یا ویال پوشیده شده با سیتوم) را محاسبه کنید. به طور تقریبی مقدار ۱۰ g از نمونه خنک شده را به ظرف نمونه منتقل کرده و وزن آن (W_g) را با دقت ۰٫۱ mg ثبت کنید. وزن خالص ظرف و هر استاندارد داخلی که به صورت وزنی به آن اضافه شده است را با استفاده از روش زیر محاسبه کنید. برای سه استاندارد داخلی، مقداری از استانداردهای داخلی (W_s) بنزن-d6، اتیل بنزن-d10 و نفتالن-d8 را با نسبت ۲ ml، ۲ ml و ۱ g به ترتیب مخلوط کنید. برای چهار استاندارد داخلی، مقداری از استانداردهای داخلی بنزن-d6، اتیل بنزن-d10، نفتالن-d8 و تولوئن-d8 را با نسبت ۲ ml، ۲ ml، ۱ g و ۷ ml به ترتیب مخلوط کنید. وزن خالص ظرف برای هر افزایش را محاسبه کنید (با شروع از فرارترین استاندارد داخلی). جرم هر استاندارد داخلی را با دقت ۰٫۱ mg ثبت کنید.

یادآوری- برای سهولت امر ممکن است استانداردهای داخلی مجزا به صورت وزنی و از پیش مخلوط شده در محلول‌های ذخیره مجزا باشند و به صورت تک مرحله‌ای افزوده و در داخل نمونه‌ها وزن شوند. مقدار استانداردهای داخلی اضافه شده به همان تناسبی است که به محلول‌های کالیبراسیون اضافه شده است. برای مثال، در صورتی که ۲ g بنزن-d6 در هر ۱۰۰ ml محلول کالیبراسیون اضافه شده باشد، مقدار ۰٫۲ g را به ۱۰ ml نمونه یا ۰٫۱ g را برای ۵ ml نمونه معادل برای هر استاندارد داخلی اضافه کنید. محلول نمونه را به مدت ۳۰ ثانیه بر روی مخلوط‌کن گردابی مخلوط کرده و مطابق با روش‌های مذکور با سامانه GC/MS آنالیز کنید.

۱۱ روش آنالیز نمونه

۱-۱۱ اطمینان حاصل کنید که شرایط عملکردی GC/MS مطابق با شرایط استفاده شده برای کالیبراسیون است. یعنی در واقع سامانه به درستی کالیبره شده و همه معیارهای ارائه شده در بندهای ۸ و ۹ نیز برآورده شده است.

۲-۱۱ به میزان کافی از نمونه خنک شده حاوی استانداردهای داخلی را منتقل کنید و ویال نمونه‌بردار خودکار GC را پر کرده و با درپوش سپتوم بدون نشت بیوشانید.

۳-۱۱ ویال نمونه را در نمونه‌بردار خودکار قرار داده و آنالیز را شروع کنید.

۱۲ محاسبات

۱-۱۲ غلظت جرمی هیدروکربن‌های آروماتیک

۱-۱-۱۲ ترکیبات آروماتیک کالیبره شده، ترکیبات آروماتیک مختلف در جدول ۲ را از زمان‌های بازداری و طیف‌های جرمی شناسایی کنید. به منظور شناسایی یک ترکیب، RIC را برای یون اولیه (یون مولکولی مورد استفاده برای کمی‌سازی) و دو یون ثانویه اصلی مذکور در جدول ۷ را به دست آورید. معیارهای زیر باید برای شناسایی کمی برآورده شود.

۱-۱-۱-۱۲ سه یون مشخصه برای ترکیب باید حداکثر در همان طیف یا در یک طیف یا پایش به دست آید.

۲-۱-۱-۱۲ هنگامی که نسبت شدت یون‌های نسبی به دست آمده برای استاندارد کالیبراسیون حاوی ترکیب در همان غلظت مقایسه می‌شوند، نسبت شدت‌های سه یون مشخصه برای هر ترکیب باید به ترتیب در $\pm 30\%$ ، $\pm 50\%$ و $\pm 100\%$ برای یون‌هایی با شدت‌های نسبی بزرگ‌تر از 50% ، بین 20% تا 50% و کوچک‌تر از 20% باشد.

۳-۱-۱-۱۲ زمان بازداری در حداکثر شدت پایش در زیربند ۱-۱-۱۲ باید در ± 15 s زمان بازداری ترکیب قابل قبول از آنالیزهای کالیبراسیون باشد.

۲-۱-۱۲ ترکیبات آروماتیک کالیبره نشده، ترکیبات کالیبراسیون در زیربند ۵-۱-۲ برای همه هیدروکربن‌های آروماتیک موجود در نمونه بنزین در نظر گرفته نشده است. هیدروکربن‌های آروماتیک کالیبره نشده با وجود پیک‌هایی با یون‌های مشخصه در گستره‌های زمان بازداری معین (به اشکال ۲ تا ۴ مراجعه شود) شناسایی می‌شوند. غلظت ترکیبات کالیبره نشده با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون چند ترکیب کالیبره شده (به زیربند ۱-۱-۳ مراجعه شود) تخمین زده می‌شود.

۳-۱-۱۲ پس از شناسایی صحیح ترکیبات ارائه شده در جدول ۲، مساحت پیک جرم‌های کمی اولیه مشخص شده و استانداردهای داخلی را با استفاده از روش‌های مشابه استفاده شده برای محلول‌های

کالیبراسیون اندازه‌گیری کنید. با استفاده از نمودار RIC نمونه در اشکال ۲ تا ۵ مراحل زیر را برای کمی‌سازی انجام دهید.

۱۲-۱-۳-۱ جرم ۷۸، جهت تعیین کمی بنزن از منحنی کالیبراسیون آن استفاده کنید. هر پیکی به غیر از پیک جرم ۷۸ را نادیده بگیرید.

۱۲-۱-۳-۲ جرم ۹۲، جهت تعیین کمی تولوئن از منحنی کالیبراسیون آن استفاده کنید. هر پیکی به غیر از پیک ۹۲ را نادیده بگیرید.

۱۲-۱-۳-۳ جرم ۱۰۶، جهت تعیین کمی اتیل بنزن و سه ایزومر زایلن از منحنی‌های کالیبراسیون آن‌ها استفاده کنید. ۱، ۳-دی‌متیل بنزن و ۱، ۴-دی‌متیل بنزن آنالیز نشده‌اند یا به صورت بسیار ضعیف آنالیز شده و ممکن است برای کمی‌سازی ترکیب شوند. هر پیکی به غیر از پیک ۱۰۶ را نادیده بگیرید.

۱۲-۱-۳-۴ جرم ۱۲۰، جهت تعیین کمی بنزن-C9 از منحنی‌های کالیبراسیون استفاده کنید. هر پیکی به غیر از پیک ۱۲۰ را نادیده بگیرید.

۱۲-۱-۳-۵ جرم ۱۳۴، جهت تعیین کمی بنزن-C10 استفاده کنید. فرض بر آن است که همه پاسخ‌های جرمی ۱۳۴ تا زمان بازداری ۱، ۲، ۳، ۴-تترامتیل بنزن، بنزن-C10 می‌باشند. برای ترکیبات کالیبره شده از منحنی‌های کالیبراسیون متناظر آن‌ها استفاده کنید. برای n-بوتیل بنزن و ۱، ۴-دی‌اتیل بنزن که ممکن است به صورت همزمان شویش شوند، از منحنی کالیبراسیون ترکیب شده n-بوتیل بنزن و ۱، ۴-دی‌اتیل بنزن استفاده نمایید. برای بنزن-C10 کالیبره نشده، همه مساحت‌ها را جمع کرده و از منحنی کالیبراسیون ۱، ۲-دی‌اتیل بنزن استفاده کنید.

۱۲-۱-۳-۶ جرم ۱۱۷، جهت تعیین کمی ایندن و آلکیل ایندن‌ها جایگزین شده استفاده کنید. فرض بر آن است که همه پیک جرم ۱۱۷ حاصل از شستشو پس از ایندن با آلکیل ایندن‌ها جایگزین شده است. از منحنی‌های کالیبراسیون برای ایندن جهت تعیین کمی همه پیک‌های جرم ۱۱۷ استفاده کنید.

۱۲-۱-۳-۸ جرم ۱۴۸، برای تعیین کمی بنزن-C11 استفاده کنید. از منحنی کالیبراسیون ۱، ۲-دی‌اتیل-بنزن برای تعیین کمی همه ترکیبات کالیبره نشده قابل تشخیص با جرم ۱۴۸ استفاده کنید.

۱۲-۱-۳-۸ جرم ۱۶۲، برای تعیین کمی بنزن-C12 استفاده می‌شود. غلظت این ترکیبات کمتر از حد تشخیص می‌باشد. از منحنی کالیبراسیون ۱، ۲-دی‌اتیل بنزن برای تعیین کمی همه ترکیبات کالیبره نشده قابل تشخیص با جرم ۱۶۲ استفاده کنید.

۱۲-۱-۳-۹ جرم ۱۲۸، برای تعیین کمی نفتالن از منحنی کالیبراسیون آن استفاده کنید. هر پیکی به غیر از پیک ۱۲۸ را نادیده بگیرید.

۱۲-۱-۳-۱۰ جرم ۱۴۲، برای تعیین کمی دو ایزومر متیل نفتالن از منحنی‌های کالیبراسیون متناظر آن‌ها استفاده کنید. هر ترکیبی به غیر از پیک ۱۴۲ را نادیده بگیرید.

۱۲-۱-۳-۱۱ برای تعیین کمی ترکیبات کالیبره نشده، مساحت پیک ترکیبات کالیبره آنالیز شده که دارای پاسخ یونی بازسازی شده (RIC) مشابه با مجموع مساحت ترکیبات کالیبره نشده می‌باشند، را در نظر بگیرید. ترکیبات کالیبره شده با استفاده از کالیبراسیون‌های مربوطه به صورت جداگانه کمی می‌شوند.

۱۲-۱-۴ از کالیبراسیون حداقل مربعات خطی، معادله ۱۵، جرم مطلق هر هیدروکربن آروماتیک (W_i) بر حسب گرم در نمونه‌های بنزین را با استفاده از نسبت پاسخ (rsp_i) مساحت‌ها برای نمونه ترکیب آروماتیک با استاندارد داخلی از معادله ۱۵ محاسبه کنید.

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

۱۲-۱-۴-۱ در صورتی که منحنی‌های کالیبراسیون با عبور منحنی از عرض از مبدا صفر به دست می‌آیند، b_i برابر با صفر خواهد بود.

۱۲-۱-۴-۲ برای ترکیباتی که از منحنی‌های کالیبراسیون غیرخطی مطابق با زیربند ۸-۳-۶ به دست می‌آیند، W_i را با استفاده از نرم‌افزار مناسب محاسبه کنید.

۱۲-۱-۵ برای ترکیبات کالیبره نشده، همه مساحت‌های پیک را جمع کرده و مساحت کل را به عنوان یک ترکیب مجزا برای تعیین کمی در نظر گرفته یا هر ترکیب کالیبره نشده را به عنوان یک ترکیب مجزا برای تعیین کمی در نظر گرفته و سپس غلظت‌های کلی آن‌ها را جمع کنید.

یادآوری- برای سهولت امر، جهت تعیین کمی ترکیبات کالیبره نشده، منحنی‌های کالیبراسیون از عرض از مبدا صفر ($b_i=0$) عبور داده می‌شود تا از نتایج منفی محاسبه شده برای ترکیبات کالیبره نشده با غلظت‌های بسیار پایین موجود در نمونه‌ها، جلوگیری شود.

۱۲-۱-۶ نتایج درصد جرمی (W_i) برای هر هیدروکربن آروماتیک شامل هیدروکربن‌های آروماتیک کالیبره نشده را با استفاده از معادله ۱۶ به دست آورید.

$$w_i = (W_i / W_g)(100 \%) \quad (16)$$

که در آن:

W_i جرم ترکیب آروماتیک i در استاندارد کالیبراسیون؛

W_g جرم نمونه بنزین.

۱۲-۱-۷ برای به دست آوردن درصد جرمی غلظت کل هیدروکربن‌های آروماتیک، W_t ، درصد جرمی هر ترکیب آروماتیک شامل درصد جرمی ترکیبات کالیبره نشده را مطابق با معادله ۱۷ جمع کنید.

$$W_t = \sum W_i \quad (17)$$

۱۲-۱-۸ نتایج را برای مجموع هیدروکربن‌های آروماتیک با دقت $\pm 0.1\%$ جرمی و برای بنزن تا $\pm 0.1\%$ جرمی گزارش کنید.

جدول ۷- یون‌های کمی طیف‌سنج جرمی برای ترکیبات نمونه کالیبره شده

یون ثانویه ۳	یون ثانویه ۲	یون اولیه	ترکیب
۷۹	۷۷	۷۸	بنزن
۸۹	۹۱	۹۲	تولوئن
۷۷	۹۱	۱۰۶	اتیل بنزن
۱۰۵	۹۱	۱۰۶	۱، ۳- دی متیل بنزن
۱۰۵	۹۱	۱۰۶	۱، ۴- دی متیل بنزن
۱۰۵	۹۱	۱۰۶	۱، ۲- دی متیل بنزن
۷۷	۱۰۵	۱۲۰	(۱- متیل اتیل) بنزن
۹۲	۹۱	۱۲۰	پروپیل بنزن
۹۱	۱۰۵	۱۲۰	۱- متیل - ۳- اتیل بنزن
۹۱	۱۰۵	۱۲۰	۱- متیل - ۴- اتیل بنزن
۱۱۹	۱۰۵	۱۲۰	۱، ۳، ۵- تری متیل بنزن
۹۱	۱۰۵	۱۲۰	۱- متیل - ۲- اتیل بنزن
۱۱۹	۱۰۵	۱۲۰	۱، ۲، ۴- تری متیل بنزن
۱۱۹	۱۰۵	۱۲۰	۱، ۲، ۳- تری متیل بنزن
۱۱۵	۱۱۸	۱۱۷	ایندن
۹۱	۱۰۵	۱۳۴	۱، ۴- دی اتیل بنزن
۹۱	۱۲۰	۱۳۴	n- بوتیل بنزن
۹۱	۱۰۵	۱۳۴	۱، ۲- دی اتیل بنزن
۹۱	۱۲۰	۱۳۴	۱، ۲، ۴، ۵- تترامتیل بنزن
۹۱	۱۲۰	۱۳۴	۱، ۲، ۳، ۵- تترامتیل بنزن
۱۰۲	۱۲۷	۱۲۸	نفتالن
۱۱۵	۱۴۱	۱۴۲	۲- متیل نفتالن
۱۱۵	۱۴۱	۱۴۲	۱- متیل نفتالن

۲-۱۲ غلظت حجمی هیدروکربن‌های آروماتیک

۱-۲-۱۲ غلظت حجمی هیدروکربن‌های آروماتیک را با استفاده از معادله ۱۸ محاسبه کنید.

$$v_i = w_i (D_f / D_i) \quad (18)$$

که در آن:

v_i درصد حجمی هیدروکربن آروماتیک تعیین شده؛

D_i چگالی نسبی در دمای $15,56^\circ\text{C}$ هیدروکربن‌های آروماتیک مجزای ارائه شده در جدول ۲؛

D_f چگالی نسبی تعدادی از سوخت‌های مطالعه شده مطابق با استانداردهای ASTM D1298 و ASTM D4052.

۲-۲-۱۲ برای به دست آوردن درصد حجمی غلظت کل هیدروکربن‌های آروماتیک، v_i ، درصد حجمی هر ترکیب آروماتیک شامل درصد حجمی ترکیبات کالیبره نشده را مطابق با معادله ۱۹ جمع کنید.

$$v_t = \sum v_i \quad (19)$$

۳-۲-۱۲ نتایج را برای کل هیدروکربن‌های آروماتیک با دقت $0,1\%$ حجمی و برای بنزن تا $0,01\%$ حجمی گزارش کنید.

۱۳ دقت و اریبی

۱-۱۳ دقت، دقت این روش آزمون با آزمون‌های آماری نتایج بین آزمایشگاهی به شرح زیر به دست آمده است.

۱-۱-۱۳ تکرارپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون که توسط یک آزمایشگر به وسیله تجهیز یکسان تحت شرایط عملکردی ثابت روی مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح آزمایشی به دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد از مقادیر زیر بیشتر است.

تکرارپذیری	گستره (% حجمی)	ترکیب
$0,046 (X^{0,67})$	۰,۰۹ تا ۴,۰	بنزن
$0,117 (X^{0,40})$	۱,۰ تا ۱۳	تولون
$0,0761 (X^{0,75})$	۹ تا ۴۲	کل آروماتیک‌ها

که در آن X ، درصد حجمی ترکیب است.

۱۳-۱-۲ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه آزمون مستقل و مجزا که توسط آزمایشگرهای مختلف در آزمایشگاه‌های متفاوت با مواد آزمون یکسان در شرایط صحیح آزمایشی به دست آمده است، فقط در یک مورد از ۲۰ مورد از مقادیر زیر بیشتر است.

تکرارپذیری	گستره (% حجمی)	ترکیب
$0.221 (X^{0.67})$	۰.۰۹ تا ۴.۰	بنزن
$0.695 (X^{0.40})$	۱.۰ تا ۱۳	تولوئن
$0.244 (X^{0.75})$	۹ تا ۴۲	کل آروماتیک‌ها

که در آن X ، درصد حجمی ترکیب است.

در جدول ۸، تکرارپذیری و تجدیدپذیری به عنوان تابعی از درصد حجمی ارائه شده است.

۱۳-۲ اریبی، به دلیل نبود استاندارد مواد مرجع گواهی‌دار مناسب، اریبی برای این روش آزمون قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد.

۱۳-۳ اریبی نسبی، ارزیابی اریبی نسبی این روش آزمون در برابر استاندارد ASTM D3606 برای تعیین بنزن در سوخت‌های موتور درون‌سوز با استفاده از داده‌های استاندارد ASTM D02 به دست آمده است. ارزیابی مطابق با الزامات استاندارد ASTM D6708 انجام شده است.

۱۳-۳-۱ درجه تطابق بین نتایج حاصل از این استاندارد و استاندارد ASTM D3606 را می‌توان با اعمال معادلات همبستگی بهبود داد.

۱۳-۳-۲ معادله همبستگی

= پیش‌بینی شده با استاندارد ASTM D3606

$$C + 0.01 = \text{اریبی تصحیح شده}$$

که در آن:

C درصد حجمی بنزن است که با استفاده از این روش آزمون گزارش شده است.

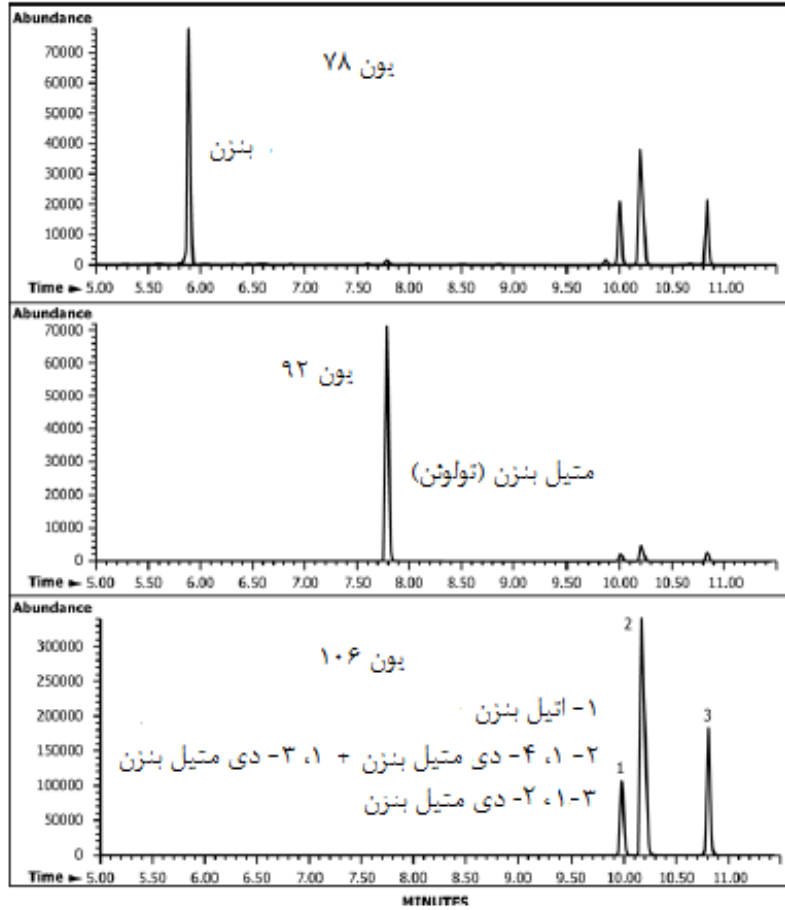
۱۳-۳-۱-۲ معادله همبستگی فقط برای سوخت‌هایی در گستره غلظتی ۰٪ تا ۲.۵۰٪ با حجم‌های گزارش شده به وسیله این استاندارد کاربرد دارد.

۱۳-۳-۲-۲ معادله همبستگی برای سوخت‌هایی که با روش آزمون استاندارد ASTM D3606 تعیین می‌شوند، در گستره غلظتی ۰٪ تا ۲.۴۷٪ حجمی می‌باشد.

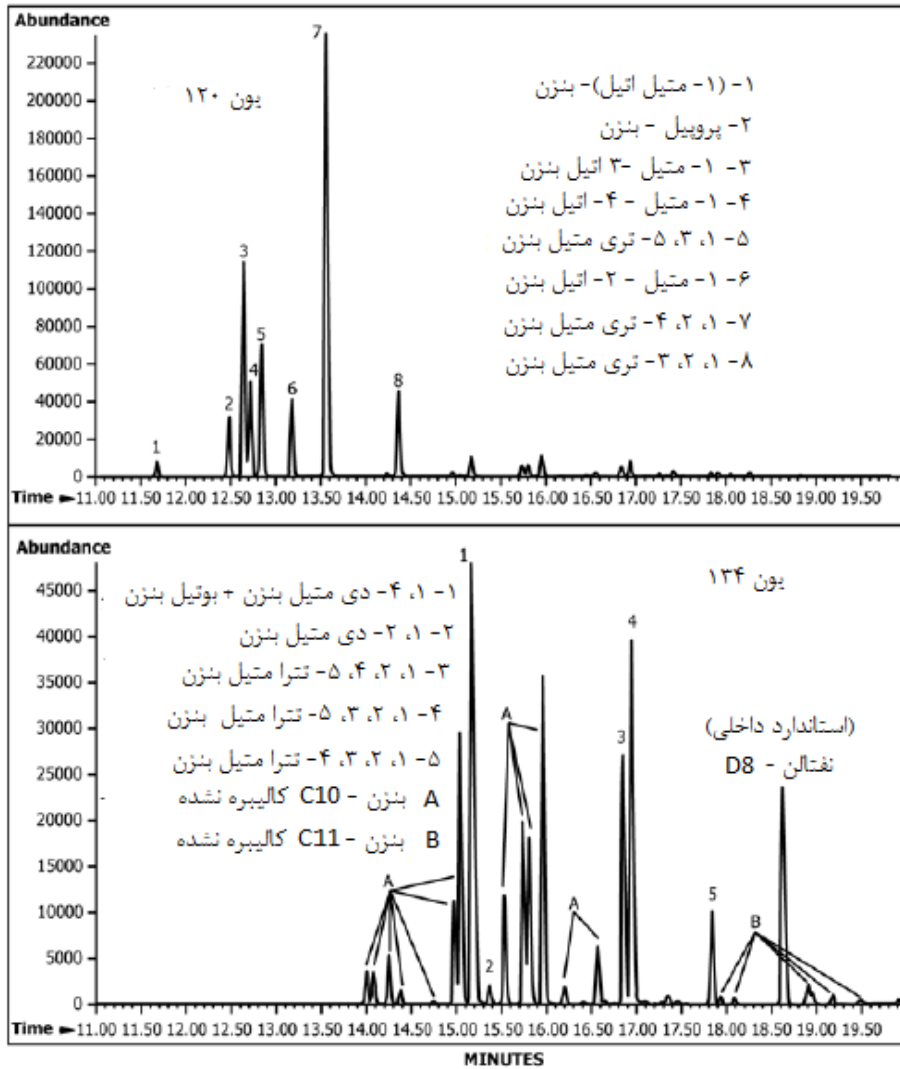
یادآوری - گستره غلظتی روش آزمون استاندارد ASTM D3606 برای بهبود ارزیابی استاندارد ASTM D6708 استفاده می‌شود و دامنه نشان داده شده در استاندارد ASTM D3606 برای بنزن را پوشش نمی‌دهد.

جدول ۸ - تکرارپذیری و تجدیدپذیری

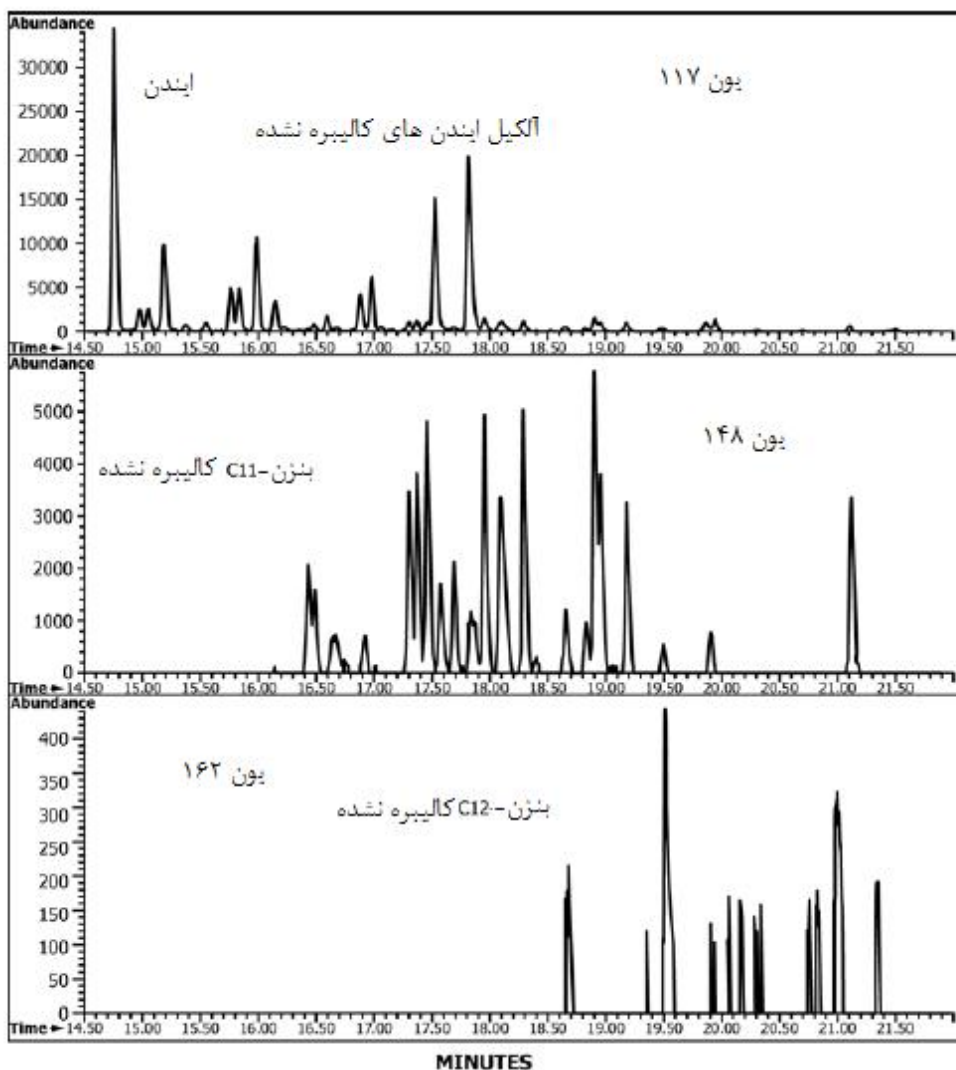
تجدیدپذیری	تکرارپذیری	غلظت (% حجمی)	ترکیبات
۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۱۰	بنزن
۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۲۰	
۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۳۰	
۰/۱۲	۰/۰۲	۰/۴۰	
۰/۱۴	۰/۰۳	۰/۵۰	
۰/۱۶	۰/۰۳	۰/۶۰	
۰/۱۷	۰/۰۴	۰/۷۰	
۰/۱۹	۰/۰۴	۰/۸۰	
۰/۲۱	۰/۰۴	۰/۹۰	
۰/۲۲	۰/۰۵	۱/۰۰	
۰/۲۹	۰/۰۶	۱/۵۰	
۰/۳۵	۰/۰۷	۲/۰۰	
۰/۴۶	۰/۱۰	۳/۰۰	
۰/۵۶	۰/۱۲	۴/۰۰	
۰/۷	۰/۱	۱/۰	تولوئن
۱/۱	۰/۲	۳/۰	
۱/۳	۰/۲	۵/۰	
۱/۵	۰/۳	۷/۰	
۱/۷	۰/۳	۹/۰	
۱/۷	۰/۳	۱۰/۰	
۱/۹	۰/۳	۱۳/۰	
۱/۴	۰/۴	۱۰/۰	کل هیدروکربن‌های آروماتیک
۱/۹	۰/۶	۱۵/۰	
۲/۳	۰/۷	۲۰/۰	
۲/۷	۰/۹	۲۵/۰	
۳/۱	۱/۰	۳۰/۰	
۳/۵	۱/۱	۳۵/۰	
۳/۹	۱/۲	۴۰/۰	
۴/۰	۱/۳	۴۲/۰	



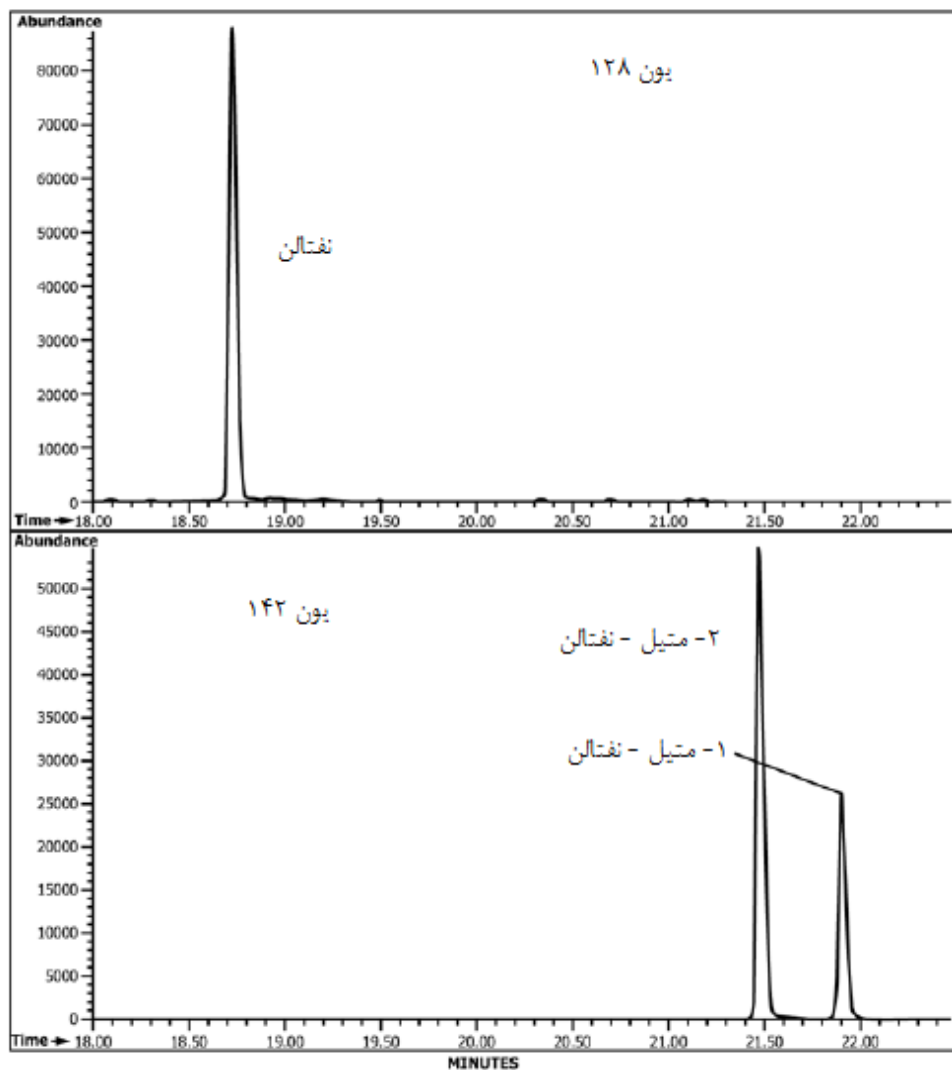
شکل ۲- کروماتوگرام‌های یونی بازسازی شده (RIC) برای هیدروکربن‌های کمی



شکل ۳- کروماتوگرام‌های یونی بازسازی شده (RIC) برای هیدروکربن‌های کمی



شکل ۴- کروماتوگرام‌های یونی بازسازی شده (RIC) برای هیدروکربن‌های کمی



شکل ۵- کروماتوگرام‌های یونی بازسازی شده (RIC) برای هیدروکربن‌های کمی