



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۸۴۱۵

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

18415

1st.Edition

2014

نفت و فرآورده‌های نفتی – آنالیز پروپان و
بوتان تجاری به روش کروماتوگرافی گازی

**Petroleum and its products – Analysis of
commercial propane and butane by gas
chromatography**

ICS:75.160.30

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

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

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

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

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

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

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

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« نفت و فرآورده‌های نفتی – آنالیز پروپان و بوتان تجاری به روش کروماتوگرافی گازی »

رئیس :

بدری، رشید
(دکتری شیمی)

سمت و / یا نمایندگی

هیات علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

دبیر :

نجفی، زینب
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف

اعضاء : (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

پولادزاده، اعظم
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

چرمزاده، مهرناز
(فوق لیسانس شیمی)

شرکت صنایع شیمیایی شبنم خوزستان

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد استان
خوزستان

دوستی‌خواه، سمیرا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش
جندی شاپور

دستوری رزاز، مهدی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس آزمایشگاه شرکت نفت پاسارگاد

رافعی‌پور، مرجان
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پیشرو اکسین

ریاحی، فرشاد
(لیسانس مهندسی نفت)

کارشناس آزمایشگاه شیمی شرکت ملی نفت
ایران

صادقی، حسین
(لیسانس شیمی)

معاون آزمایشگاه پتروشیمی لاله

ظهوری فر، علیرضا
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

رئیس مهندسی فرآورده شرکت ملی پالایش
و پخش

عبداللهی، نرگس
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

کریمی بیرگانی، کاوه
(لیسانس مهندس شیمی)

بازرس فنی شرکت انطباق آوران

موندنی زاده، مهراز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ اصول آزمون
۴	۵ مواد و / یا واکنشگرها
۴	۶ وسایل
۸	۷ نمونه برداری
۸	۸ روش انجام آزمون
۱۱	۹ بیان نتایج
۱۲	۱۰ دقت

پیش گفتار

استاندارد " نفت و فرآورده‌های نفتی - آنالیز پروپان و بوتان تجاری به روش کروماتوگرافی گازی " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت پرشیا پژوهش شریف تهیه و تدوین شده است و در بیست و هفتمین اجلاس هیئت کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۳/۳/۱۰ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه 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 مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

BS EN 27941:1994, Methods of test for petroleum and its products - Part 405 - Commercial propane and butane - Analysis by gas chromatograph

نفت و فرآورده‌های نفتی – آنالیز پروپان و بوتان تجاری به روش کروماتوگرافی گازی

هشدار – در زمان آزمون LPG توجه به احتیاط‌های ایمنی مناسب و هرگونه دستورالعمل قابل اعمال نسبت به نصب، دستگاه‌ها و منبع ضروری می باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری کمی هیدروکربن‌ها در گاز نفتی مایع شده (LPG)^۱ از طریق کروماتوگرافی گازی می‌باشد، صرف‌نظر از اجزایی که غلظت آن‌ها کمتر از ۰٫۱٪ (جرمی/جرمی) است.

این استاندارد برای آنالیز پروپان، بوتان و مخلوط‌های تجاری آن‌ها، که ممکن است شامل هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع C₂، C₃، C₄ و C₅ باشند، کاربرد دارد. این استاندارد برای کروماتوگرافی "در خط (لحظه‌ای)"^۲ کاربرد ندارد.

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 می شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۲۹۵، الک‌های آزمون – تور فلزی، صفحه فلزی مشبک و ورق الکتروفرمی – اندازه اسمی چشمه‌ها

2-2 ISO 4257, Liquefied petroleum gases – Method of sampling³

۳ اصطلاحات و تعاریف

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

۱-۳

ضریب تصحیح

ضریبی که برای توجیه این واقعیت که مقادیر برابر اجزای مختلف در آشکارساز علامت‌های نابرابر تولید می‌کنند به کار می‌رود.

۲-۳

1 – Liquefied petroleum gas

2 – On - Line

۳ – استاندارد ملی ایران شماره ۷۲۴۷ جهت بهره‌برداری موجود است.

پیک

بخشی از کروماتوگرام که پاسخ آشکارساز را در زمانی که یک جزء از ستون شویش می‌شود، ثبت می‌کند.

۱-۲-۳

سطح زیر پیک

سطح محدود به پیک و خط مبنا است.

۲-۲-۳

ارتفاع پیک

فاصله بین بیشینه پیک و خط مبنا است.

۳-۲-۳

پهنای پیک

بخشی از خط مبنا که به وسیله خطوط مماس ترسیم شده در نقطه عطف از هر طرف پیک قطع شده است. پهنای پیک در نیمه ارتفاع، بخشی از یک خط ترسیم شده موازی با خط مبنا در نیمه ارتفاع پیک است که به وسیله اطراف پیک قطع می‌شود. اگر خط مبنا شیب افقی داشته باشد هر دو اندازه‌گیری، مربوط به تصاویر این بخش‌ها روی محور افقی هستند.

۴-۲-۳

میزان تفکیک پیک

میزانی که در آن پیک‌های دو جزء همپوشانی دارند یا جدا می‌شوند. این مقدار به وسیله یک معادله در بند ۳-۳-۶ توضیح داده می‌شود. مقادیر کوچکتر از یک، به همپوشانی و مقادیر بزرگتر از یک، به تفکیک اجزا اشاره دارند.

۳-۳

بازداری

۱-۳-۳

زمان (یا حجم) بازداری تنظیم شده

زمان صرف شده (یا حجم گاز بیرون آمده از ستون) بین لحظه شویش اجزای بازداری نشده (مثلاً هوا یا متان) و لحظه شویش جزء مورد نظر، که هر دو به بیشینه پیک ارجاع دارند. وقتی یک آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای^۱ استفاده می‌شود، زمان پیک هوا را می‌توان از زمان‌های بازداری تصحیح نشده سه پارافین نرمال متوالی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه نمود.

$$t_0 = \frac{t_1 t_3 - t_2^2}{t_1 + t_3 - 2t_2} \quad (1)$$

که در آن:

t_0 زمان بازداری برای جزء بازداری نشده؛

- t_1 زمان بازداري برای جزء ۱؛
 t_2 زمان بازداري برای جزء ۲؛
 t_3 زمان بازداري برای جزء ۳ است.

۲-۳-۳

بازداري نسبي

نسبت زمان (يا حجم) بازداري تنظيم شده يك جزء به يك جزء مرجع استاندارد می باشد.

۴-۳

روش نرمال سازی داخلی

روشی که به وسیله آن غلظت يك جزء از طريق مقایسه سطح زیر پیک تصحیح شده آن (حاصل ضرب سطح زیر پیک در ضریب تصحیح آن) با مجموع سطح زیر پیک تصحیح شده تمام اجزای به دست می آید.

۴ اصول آزمون

جداسازی فیزیکی به روش کروماتوگرافی گازی انجام می شود. شناسایی اجزای از طریق عبور دادن يك مخلوط مرجع استاندارد یا هیدروکربن های خالص از بین ستون، یا از طریق مقایسه با حجم های بازداري نسبی کروماتوگرام های نوعی انجام می شود. غلظت های اجزای از طریق اندازه گیری سطح زیر پیک و اعمال ضرایب تصحیح محاسبه می شود.

۵ مواد و/یا واکنشگرها

به جز موارد ذکر شده، در همه آزمون ها باید از مواد شیمیایی با درجه خلوص واکنشگر استفاده شود. درجات دیگر می توانند مشروط بر دارا بودن خلوص به اندازه کافی بالا و بدون کاهش درستی اندازه گیری استفاده شوند.

۱-۵ گاز حامل، هیدروژن، هلیوم یا نیتروژن، عاری از ناخالصی های هیدروکربن ها، اکسیژن و ناخالصی های آب.

هشدار- اگر از هیدروژن به عنوان گاز حامل استفاده شود، احتیاط های ایمنی ویژه ای باید در نظر گرفته شود. مخصوصاً، مسیر هیدروژن باید به دقت از نظر نشتی ها، به ویژه در گرم خانه، آزمون شود.

۲-۵ گازهای مرجع

گازهای خالص یا مخلوطی از گازها با ترکیبات تایید شده، که در محدوده LPG می جوشند. هشدار- LPG می تواند موجب سوختگی های جدی حاصل از سرما شود، و نباید در تماس با پوست قرار گیرد. در زمان نمونه برداری از LPG، از عینک های محافظ و دستکش باید استفاده شود. تخلیه LPG می تواند باعث افزایش الکتریسیته ساکن شود و اتصال محفظه ها به "زمین" قبل و در جریان تخلیه ضروری می باشد.

۶ وسایل

۱-۶ کلیات

وسایل برای کروماتوگرافی فاز گازی، یا کروماتوگراف، شامل عناصر اصلی زیر و الزامات رضایت بخش تعریف شده در بندهای ۶-۲ تا ۶-۷ است.

۱-۱-۶ وسیله برای کنترل جریان گاز حامل؛

۲-۱-۶ وسیله تزریق (بند ۶-۲ را ببینید)؛

۳-۱-۶ گرمخانه یا ستون یا ستون های مناسب؛

۴-۱-۶ آشکارساز (بند ۶-۴ را ببینید)؛

۵-۱-۶ ثبات و، به طور کلی، انتگرال گیر یا کامپیوتر (بند ۶-۵ را ببینید).

۲-۶ وسیله تزریق

یک شیر خاص برای نمونه مایع قادر به انتقال $0.5 \mu\text{l}$ تا $1 \mu\text{l}$ آزمون مایع، یا یک شیر خاص برای نمونه گازی قادر به تحویل حداکثر 0.5 ml آزمون گازی می باشد.

۳-۶ ستون

انواع ستون توصیف شده در این بند مناسب تشخیص داده شده و توصیه شده اند. ستون های دیگر را مشروط بر این که عملکرد تفکیک ذکر شده در بند ۶-۳-۳ حاصل شود و بازداری های نسبی هیدروکربن های دیگر به خوبی معلوم باشد، می توان استفاده نمود.

۱-۳-۶ جنس ستون

ستون بهتر است از جنس لوله شیشه ای، مسی، فولاد زنگ نزن یا آلومینیومی ساخت و دارای ابعاد و شکل زیر باشد.

۱-۱-۳-۶ ابعاد

۱-۱-۱-۳-۶ برای پروپان تجاری، با 8 m از دی- n بوتیل مالئات + 3 m از $\beta\beta'$ - اکسی - دی پروپیو نیتریل پر شود.

۲-۱-۱-۳-۶ برای بوتان تجاری، با 8 m از دی - n - بوتیل مالئات پر شود.

۳-۱-۱-۳-۶ برای هر دو کاربرد، به طور جایگزین با 6 m از سباکونیتریل^۱ (۱، ۸ - دی سیانو - اکتان) پر شود.

لوله با قطر داخلی بین 2 mm تا 5 mm توصیه می شود. قطر خارجی لوله بهتر است متناسب با کروماتوگراف باشد.

۲-۱-۳-۶ شکل

هر شکل مارپیچی مناسب که بدون خمش های تیز در گرمخانه قرار بگیرد.

۲-۳-۶ پرکننده

۱-۲-۳-۶ نگه دارنده جامد

کروموزورب P^۲، شسته شده با اسید و الک شده برای دستیابی به ابعاد بین $180 \mu\text{m}$ و $250 \mu\text{m}$ (استاندارد ملی ایران شماره ۲۹۵ را ببینید).

۲-۲-۳-۶ فاز ساکن

۱-۲-۲-۳-۶ ماهیت شیمیایی

1 - Sebaconitrile
1 - Chromosorb P

الف - دی - n - بوتیل مالئات و $\beta\beta'$ - اکسی - دی پروپیو نیتریل (بندهای ۱-۱-۱-۳-۶ و ۲-۱-۱-۳-۶ را ببینید).

ب - سباکونیتریل (۱، ۸ - دی سیانو - اکتان) (بند ۳-۱-۱-۳-۶ را ببینید).

۲-۲-۲-۳-۶ میزان بارگذاری

الف - ۲۵ g از فاز ساکن به ازاء ۷۵ g از نگهدارنده برای ستون‌های ۱-۱-۱-۳-۶ و ۲-۱-۱-۳-۶.

ب - ۲۰ g از فاز ساکن به ازاء ۸۰ g از نگهدارنده برای ستون ۳-۱-۱-۳-۶.

۳-۲-۲-۳-۶ حلال

الف - پنتان برای ستون‌های ۱-۱-۱-۳-۶ و ۲-۱-۱-۳-۶.

ب - دی کلرومتان یا تولوئن برای ستون ۳-۱-۱-۳-۶.

۴-۲-۲-۳-۶ روش پوشش‌دار کردن

الف - ۲۵ gr (یا ۲۰ gr برای ستون ۳-۱-۱-۳-۶) فاز ساکن را در آن مقدار از حلال که باعث شود ۷۵gr

(یا ۸۰ gr برای ستون ۳-۱-۱-۳-۶) از نگهدارنده به طور کامل توسط محلول پوشانده شود، حل کنید.

ب - نگهدارنده جامد را با محلول بیوشانید و مخلوط را با یک میله شیشه‌ای تمیز تا زمانی که حلال اضافی

تبخیر یا جذب شود، هم بزنید. مخلوط را به یک تبخیرکننده چرخان منتقل کرده و حلال باقیمانده را جدا

کنید تا پرکننده، خشک و روان شود.

پ - نگهدارنده را به آرامی الک کنید تا کسر $180\ \mu\text{m}$ تا $250\ \mu\text{m}$ نگه داشته شود.

۳-۲-۳-۶ روش پرکنندگی

روشی را به کار برید که امکان آماده شدن ستون‌های تجدیدپذیر را فراهم آورد. جریان پرکنندگی به درون

ستون را می توان با اعمال یک خلاء به خروجی ستون هدایت کرد، و به وسیله ضربه زدن یا ارتعاش آرام

ستون، از پرکنندگی منظم مطمئن شد.

۴-۲-۳-۶ تثبیت شرایط ستون

توصیه می‌شود این ستون در دمای 40°C به مدت پنج ساعت با جریان گاز حامل ولی در حالت قطع

آشکارساز نگه داشته شود. در این مدت بهتر است که خروجی ستون از آشکارساز جدا شود.

۳-۳-۶ تفکیک در شرایط آزمایشی توصیه شده

تفکیک زیر بهتر است بین پروپان و پروپن در پروپان تجاری و بین پروپن و ایزوبوتان در بوتان تجاری حاصل

شود (شکل ۱ را ببینید):

$$R_{AB} = 2 \frac{[d'_{R(B)} - d'_{R(A)}]}{W_A + W_B} > 1.5 \quad (2)$$

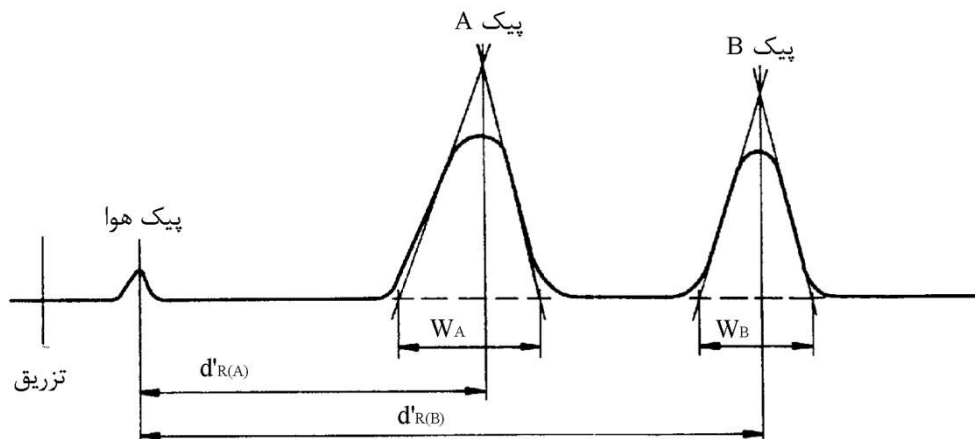
که در آن:

A و B به ترتیب اجزای پروپان و پروپن یا پروپن و ایزوبوتان هستند؛

R_{AB} تفکیک برای دو پیک A و B است؛

$d'_{R(A)}$ و $d'_{R(B)}$ زمان‌های بازداری تنظیم شده به ترتیب برای اجزای A و B هستند، این زمان‌ها به عنوان فواصل پیک‌های داده شده در شکل زیر بر حسب میلی‌متر بیان می‌شوند.

W_B و W_A به ترتیب پهنای پیک اجزای A و B هستند.



یادآوری- این نمودار یک پیک هوا را نشان می‌دهد، ولی آن را با یک آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای نمی‌توان دید.

شکل ۱- اندازه‌گیری‌ها برای تعیین میزان تفکیک

۴-۶ آشکارساز

آشکارساز می‌تواند از نوع هدایت حرارتی (نوع سیم داغ یا ترمیستور) یا از نوع یونیزاسیون شعله‌ای باشد. این سیستم باید قادر به تشخیص غلظت $\% 0.1$ از هر جزء تفکیک شده باشد. اگر یک ثبات استفاده شود و سپس پیک‌ها اندازه‌گیری شوند، در یک نموداری که بین ۰ تا ۱۰۰ واحد تقسیم شده ارتفاع پیک برای این غلظت بهتر است حداقل پنج واحد بالاتر از سطح نوفه باشد. سطح نوفه باید به بیشینه یک واحد از نمودار محدود شود. در صورت استفاده از انتگرال‌گیری الکترونیکی، علامت جزء موجود با غلظت $\% 0.1$ باید با تکرارپذیری حداکثر $\% 20$ نسبی در زمان تجزیه نمونه، قابل اندازه‌گیری باشد.

خطی بودن پاسخ دستگاه را از طریق تزریق یک سری از مخلوط‌های گازی مرجع با غلظت‌های بسیار متغیر ولی مشخص یا از طریق تزریق مخلوط‌های گازهای خالص در فشارهای جزئی مختلف مشخص بررسی کنید.

۵-۶ ثبات و انتگرال‌گیر یا کامپیوتر دلخواه

ثبات پتانسیومتری باید دارای مشخصه‌های زیر باشد:

۶-۵-۱-۱ حداکثر مقیاس کامل زمان پاسخ ۱ ثانیه باشد؛

۶-۵-۱-۲ سرعت ثبت کروماتوگرام موجود، صورتی که اولین پیک اندازه‌گیری شده در نیمه ارتفاع، حداقل ۳ mm باشد.

سطح زیر پیک یا به صورت دستی، مطابق بند ۸-۴-۳ یا با استفاده از انتگرال‌گیری الکترونیکی اندازه‌گیری می‌شود. هر دو روش برای برقراری دقت ذکر شده در بند ۱۰ استفاده شده‌اند.

انتگرال گیر باید دارای مشخصه‌های زیر باشد:

۶-۵-۲-۱ با ورودی گسترده وسیع V ۰ تا V ۱؛

۶-۵-۲-۲ قادر به دنبال کردن خط مبنا و اندازه‌گیری پیک‌ها روی یک خط مبنا‌ی شیب‌دار.

۶-۶ تضعیف کننده

اگر سطح زیر پیک نمودار ثبات اندازه‌گیری می‌شود، به منظور حفظ قله پیک روی نمودار ثبات بهتر است از یک تضعیف کننده چند مرحله‌ای برای خروجی آشکارساز تقویت شده استفاده شود.

۶-۷ صافی فلزی متخلخل^۱

در صورت استفاده از یک شیر خاص برای نمونه مایع (بند ۶-۲)، توصیه می‌شود که یک صافی فلزی متخلخل مناسب قبل از تزریق کننده قرار داده شود، تا از ورود ذرات جامد به تزریق کننده جلوگیری شود. این صافی باید دقیقاً بعد از شیر خروجی محفظه نمونه‌برداری یا سیلندر قرار داده شود.

۷ نمونه برداری

استاندارد ISO 4257 را ببینید.

۸ روش انجام آزمون

۸-۱ کنترل دستگاه‌ها

۸-۱-۱ دریچه تزریق کننده

برای تزریق مایع، بهتر است دمای دریچه تزریق را در دمای $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ تنظیم کنید، ولی شیر خاص برای نمونه مایع را در دمای محیط نگهداری کنید. برای تزریق‌های گازی، مجاز است که شیر و لوپ^۲ نمونه را گرم کنید (مثلاً تا دمای 70°C) تا از متراکم شدن اجزای با نقطه جوش بالاتر تحت تاثیر فشار ستون جلوگیری شود.

۸-۱-۲ گرم‌خانه

بسته به انتخاب ستون، دمای گرم‌خانه را در دماهای زیر حفظ کنید:

۸-۱-۲-۱ $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ برای ستون‌های ۶-۳-۱-۱ و ۶-۳-۱-۲.

۸-۱-۲-۲ $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ برای ستون ۶-۳-۱-۳.

۸-۱-۳ سرعت جریان

جریان را به میزانی که شرایط مورد نیاز برای تفکیک (بند ۶-۳-۳ را ببینید) حاصل شود، تنظیم کنید.

۸-۱-۴ آشکارساز

آشکارسازهای هدایتی نوع ترمیستور بهتر است در دمای 40°C تا 50°C کار کنند.

آشکارسازهای هدایتی نوع سیم داغ بهتر است در دمای 100°C تا 150°C کار کنند.

آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای بهتر است در دمای 100°C تا 150°C کار کند.

۸-۱-۵ ثبات

1 - Sintered metal filter

2 - Loop

سرعت ثبت کروماتوگرام را برای رسیدن به شرایط تنظیم شده در بند ۶-۵ انتخاب کنید.

۲-۸ کالیبراسیون

۱-۲-۸ تجزیه کیفی

شناسایی اجزا را می‌توان از طریق عبور دادن مخلوط مرجع استاندارد یا هیدروکربن‌های خالص از بین ستون یا از طریق مقایسه با کروماتوگرام‌های نوعی و بازداری‌های نسبی (بند ۴-۳-۲ را ببینید) که به ترتیب در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ و در جدول ۱ نشان داده شده‌اند، انجام داد.

۲-۲-۸ تجزیه کمی

۱-۲-۲-۸ آشکارساز هدایت حرارتی

روش کالیبراسیون یک روش نرمال‌سازی داخلی است. ضرایب تصحیح سطح زیر پیک استفاده شده، در جدول‌های ۲ و ۳ ارائه شده‌اند. بهتر است آنها را به عنوان یک راهنما یا تقریب استفاده نمود؛ آزمایشگاه‌هایی که هم دارای تجهیزات و هم تجربه آماده‌سازی مخلوط‌های گازی کالیبراسیون را دارند، بهتر است ضرایب تصحیح خودشان را تعیین کنند.

۲-۲-۲-۸ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID)

چنانچه خطی بودن برای تشخیص FID رضایت‌بخش باشد (بند ۶-۴ را ببینید)، ضرایب تصحیح سطح زیر پیک F_i برای جرم‌های اجزا، مطابق با رابطه ۳ محاسبه می‌شوند:

$$F_i = \frac{(12.01 n_{Ci} + 1.008 n_{Hi}) \times 0.8265}{12.01 n_{Ci}} \quad (3)$$

که در آن:

n_{Ci} تعداد اتم‌های کربن در جزء i ام؛

n_{Hi} تعداد اتم‌های هیدروژن در جزء i ام؛

F_i ضریب جرمی کربن در بوتان است که استفاده از آن تنها برای برقراری رابطه ۱ = (بوتان) می‌باشد؛ ضرایب اجزای دیگر در جدول ۴ داده شده است.

۳-۸ ورود آزمون

حجم آزمون تزریق شده برای تزریق مایع $0.5 \mu l$ تا $1 \mu l$ و برای تزریق گازی حداکثر $0.5 ml$ می‌باشد. اندازه آزمون انتخاب شده برای آزمون بهتر است به‌صورتی باشد که پاسخ خطی تضمین شود (بند ۶-۴ را ببینید).

۱-۳-۸ تزریق مایع (روش ترجیحی)

محفظه نمونه‌برداری یا سیلندر گاز را، در حالی که شیر خروجی در پایین است، در موقعیت عمودی قرار دهید. با استفاده از یک لوله غیرپلاستیکی یا پلاستیکی، شفاف، غلاف‌دار یا مقاوم در برابر فشار که بهتر است به زمین متصل شود، شیر را از سوی صافی فلزی (بند ۶-۷) به تزریق کننده متصل کنید (شکل ۵ را ببینید). در پایین دست سیستم تخلیه وسیله تزریق از یک شیر کاهنده فشار برای جلوگیری از هرگونه تبخیر بالادستی در زمانی که تعادل جریان به‌دست بیاید استفاده شود.

شیر خروجی را باز کنید و جریان را از طریق لوله شفاف به طوری کنترل کنید که لوله شفاف به طور کامل با مایع پر شود. آزمون را به ستون تزریق کنید. شیر خروجی را ببندید.

۸-۳-۲ تزریق گازی (روش کمتر مطلوب)

از یکی از روش های جایگزین زیر استفاده کنید:

۸-۳-۲-۱ یک محفظه نمونه برداری با ظرفیت ۲ ml (شکل ۶ را ببینید) در یک وضعیت عمود، با شیر ورودی در انتها، مستقیماً به منبع نمونه مایع یا به یک محفظه نمونه برداری بزرگتر حاوی نمونه مایع متصل کنید. محفظه ۲ ml را تا زمانی که مایع در خروجی ظاهر شود تخلیه کنید. شیر خروجی را ببندید و بعد از تقریباً ۱۰ دقیقه (به منظور برقراری تعادل)، شیر ورودی را ببندید. شیر منبع نمونه را بسته و محفظه نمونه ۲ ml را قطع کنید. محفظه را در موقعیت عمودی گرفته، شیر پایین را باز کنید، و تقریباً ۲۰٪ از محتویات آن را تخلیه کنید.

نمونه را به طور کامل به درون یک ظرف خالی با ظرفیت کافی تبخیر کنید تا نمونه در فشار اندکی بیش از فشار جو در آن قرار گیرد. نمونه را به طور کامل مخلوط کرده، این ظرف را به وسیله تزریق متصل کنید، لوپ را تخلیه کنید و سپس آزمون را در درون ستون تزریق نمائید.

۸-۳-۲-۲ از یک محفظه نمونه برداری معمولی، در یک موقعیت عمودی با لوله دارای فضای خالی در بالا استفاده کنید. یک بطری گازشوی^۱، که حاوی آب کافی برای ایجاد یک درزبندی ۶ mm در خروجی لوپ نمونه تزریق کننده است، متصل کنید. شیر محفظه نمونه برداری پایین را به ورودی لوپ نمونه متصل کنید، آن را به آرامی باز کنید و اجازه دهید که بخار با سرعت دو حباب در ثانیه (به صورت مشخص شده در بطری گازشوی) از لوپ خارج شود. بهتر است توجه شود که شیر در محفظه نمونه برداری بیش از حد باز نشود، در غیر این صورت هیدروکربن های سبکتر با سرعتی بیشتر از هیدروکربن های سنگین تر تبخیر خواهند شد و آزمون های تزریق شده نماینده مایع در محفظه نمونه برداری نخواهند بود. لوپ نمونه را با حجم حدود ده برابر حجم نمونه با عبور دادن گاز تخلیه کنید، و سپس شیر روی بمب نمونه برداری را ببندید. بگذارید تا بخار در لوپ به فشار جوی برسد و آزمون را به ستون تزریق کنید. به منظور جلوگیری از مکش آب به درون کروماتوگراف، اتصال بطری گازشوی را قطع کنید.

۸-۴ بررسی کروماتوگرام ها

۸-۴-۱ کروماتوگرام های نوعی

شکل های ۲، ۳ و ۴ کروماتوگرام های نوعی به دست آمده با نمونه هایی از پروپان تجاری، بوتان تجاری و یک مخلوط مرجع حاوی اجزای LPG را نشان می دهند. ستون های مورد استفاده به ترتیب در بندهای ۶-۳-۱-۱، ۶-۱-۱-۲ و ۶-۳-۱-۳ و تحت شرایط توصیه شده در بند ۸-۳-۱ می باشند.

۸-۴-۲ تجزیه کیفی

۸-۴-۲-۱ شناسایی اجزا

اجزا را از طریق مقایسه با یک مخلوط مرجع یا از طریق زمان های بازداری نسبی شناسایی کنید.

۸-۴-۲-۲ مزاحمت ها

تحت شرایط توصیه شده در این استاندارد، هیچ جداسازی بین جفت اجزای زیر وجود ندارد:

۸-۴-۲-۱ هوا و متان، با ستون‌های توصیف شده در بندهای ۱-۱-۳-۶، ۲-۱-۳-۶ و ۳-۱-۳-۶؛
 ۸-۴-۲-۲ اتان و اتن، با ستون‌های توصیف شده در بندهای ۱-۱-۳-۶، ۲-۱-۳-۶ و ۳-۱-۳-۶؛
 ۸-۴-۲-۳ بوتان و ایزوبوتن، با ستون‌های توصیف شده در بندهای ۱-۱-۳-۶ و ۲-۱-۳-۶.

۸-۴-۳ تجزیه کمی

سطح زیر پیک را برای هر جزء (A_i) به صورت زیر، بسته به اینکه از یک ثابت یا یک انتگرال‌گیر یا یک کامپیوتر استفاده شده باشد، ارزیابی کنید.

۸-۴-۱ استفاده از یک ثابت

بلندی هر پیک و پهنای آن را درنیمه ارتفاع (بند ۳-۳-۶ را ببینید) اندازه‌گیری کنید و با ضرب کردن آنها در هم، سطح زیر پیک ثبت شده را به دست آورید. سطوح زیر پیک‌های ثبت شده را تماماً تا میرایی یکسان پیک‌ها تصحیح کنید تا سطوح زیر پیک‌ها به درستی به دست آید.

۸-۴-۲ استفاده از یک انتگرال‌گیر یا یک کامپیوتر

قرائت متناظر با هر پیک را یادداشت کرده و از آن به جای سطح زیر پیک در محاسبه استفاده کنید (بند ۹).

۹ بیان نتایج

غلظت هر جزء در نمونه را با استفاده از روابط زیر محاسبه کنید.

۹-۱ آشکارساز هدایت حرارتی

درصد جرمی، x_i % (جرمی / جرمی)، جزء i ام نمونه از رابطه ۴ به دست می‌آید:

$$x_i = \frac{k_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} k_i A_i} \times 100 \quad (۴)$$

که در آن:

K_i ضریب تصحیح جرمی سطح زیر پیک برای جزء i ام (ارائه شده در جدول ۲)؛

A_i سطح زیر پیک جزء i ام؛

n تعداد اجزا در مخلوط.

درصد مولی، x_i % (مولار)، جزء i ام در نمونه از رابطه ۵ به دست می‌آید:

$$x_i = \frac{k'_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} k'_i A_i} \times 100 \quad (۵)$$

که در آن:

K'_i ضریب تصحیح مولی سطح زیر پیک برای جزء i ام (ارائه شده در جدول ۳)؛

A_i سطح زیر پیک جزء i ام؛

n تعداد اجزا در مخلوط.

مقادیر را به یک دهم تجدیدپذیری گرد کنید (جدول ۵ را ببینید).

۹-۲ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای

درصد جرمی، x_i % (جرمی / جرمی)، جزء i ام در نمونه را که از طریق رابطه ۶ به دست می‌آید:

$$x_i = \frac{F_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} F_i A_i} \times 100 \quad (۶)$$

که در آن:

F_i ضریب تصحیح جرمی سطح زیر پیک برای جزء i ام ارائه شده در جدول ۴ است؛

A_i سطح زیر پیک جزء i ام؛

n تعداد اجزا در مخلوط.

درصد مولی، x_i % (مولار)، جزء i ام در نمونه که از طریق رابطه ۷ به دست می آید:

$$x_i = \frac{A_i / n_{Ci}}{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i / n_{Ci})} \quad (۷)$$

که در آن:

n_{Ci} تعداد اتم‌های کربن در جزء i ام؛

A_i سطح زیر پیک جزء i ام؛

n تعداد اجزای در مخلوط.

مقادیر را به یک دهم تجدیدپذیری گرد کنید (جدول ۵ را ببینید).

۱۰ دقت

دقت این روش، از طریق بررسی آماری نتایج آزمون بین آزمایشگاهی به دست آمده، که به صورت زیر ذکر شده است.

۱-۱۰ تکرارپذیری

اختلاف بین نتایج آزمون متوالی به دست آمده توسط یک آزمون‌گر با استفاده از وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی یکسان بر روی مواد آزمون یکسان، در طولانی مدت با اجرای صحیح و معمولی این روش آزمون، می‌تواند فقط در یک مورد از هر ۲۰ مورد از مقادیر نشان داده شده در جدول ۵ بیشتر شود.

۲-۱۰ تجدیدپذیری

اختلاف بین دو نتیجه آزمون منفرد و مستقل به دست آمده به وسیله آزمون‌گرهای مختلف که در آزمایشگاه‌های متفاوت کار می‌کنند، بر روی مواد آزمون یکسان، در طولانی مدت با اجرای صحیح و معمولی این روش آزمون، می‌تواند فقط در یک مورد از هر ۲۰ مورد از مقادیر نشان داده شده در جدول ۵ بیشتر شود.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۱ روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛

۲-۱۱ مراجعی که در این استاندارد آمده؛

۳-۱۱ نتایج آزمون؛

- ۴-۱۱ هر گونه جزییات ضروری برای شناسایی کامل نمونه؛
- ۵-۱۱ هرگونه انحراف، بر اساس توافق یا غیر از آن، از روش مشخص شده؛
- ۶-۱۱ هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ملی بیان نشده یا به طور اختیاری در نظر گرفته می شود؛
- ۷-۱۱ تاریخ انجام آزمون؛
- ۸-۱۱ نام و امضای آزمون گر.

جدول ۱- بازداري نسبي (نسبت به بوتان نرمال)

جزء	بازداري نسبي		
	ستون دی-n- بوتيل مالئات	ستون دی-n- بوتيل مالئات + اکسی-دی ββ' - پروپيونيتريل	ستون سباکونيتريل
هوا + متان	۰	۰	۰
اتان	۰/۱۱	۰/۱۶	۰/۱۱
اتن	۰/۱۱	۰/۱۶	۰/۱۱
پروپان	۰/۳۳	۰/۳۷	۰/۳۲
پروپن	۰/۴۲	۰/۵۹	۰/۵۲
ايزوبوتان	۰/۶۸	۰/۶۹	۰/۶۴
بوتان نرمال	۱	۱	۱
۱ - بوتن	۱/۲۰	۱/۴۴	۱/۵۰
ايزوبوتن	۱/۲۰	۱/۴۴	۱/۶۱
۲- ترانس بوتن	۱/۵۵	۱/۷۵	۱/۹۵
۲ - سيس بوتن	۱/۷۷	۲/۰۵	۲/۳۱
۱ ، ۳ - بوتادیان	۱/۹۶	-	۳/۱۷
ايزوپنتان	۲/۲۱	-	۲/۱۹
پنتان نرمال	۲/۸۶	-	۲/۸۳
يادآوری- اين مقادير وقتی که مخلوط های استاندارد استفاده می شود، به کار نمی رود و بهتر است که به وسیله مخلوط های معلوم به دقت تهیه شده تایید شوند.			

جدول ۲- آشکارساز هدایت حرارتی – ضرایب تصحیح سطح زیر پیک برای جرم اجزا

جزء	ضریب تصحیح سطح زیر پیک	
	گاز حامل هلیوم	گاز حامل هیدروژن
متان	۰/۶۵	۰/۵۶
اتان	۰/۸۶	۰/۷۴
اتن	۰/۸۴	۰/۷۴
پروپان	۰/۹۷	۰/۸۹
پروپن	۰/۹۴	۰/۹۰
ایزوبوتان	۱/۰۲	۱/۰۳
بوتان نرمال	۱	۱
۱ - بوتن	۱/۰۰	۱/۰۰
ایزوبوتن	۱/۰۰	۱/۰۱
۲- ترانس بوتن	۰/۹۶	۰/۹۹
۲- سیس بوتن	۰/۹۴	۰/۹۹
۱ ، ۳ - بوتادی ان	۰/۹۹	۱/۰۱
ایزوپنتان	۱/۰۵	۱/۱۴
پنتان نرمال	۱/۰۱	۱/۱۰
یادآوری- این مقادیر وقتی که مخلوط‌های استاندارد استفاده می‌شود، به کار نمی‌رود و بهتر است که به وسیله مخلوط های معلوم به دقت تهیه شده تایید شوند.		

جدول ۳- آشکارساز هدایت حرارتی - ضریب تصحیح سطح زیر پیک برای کسر مولی اجزا

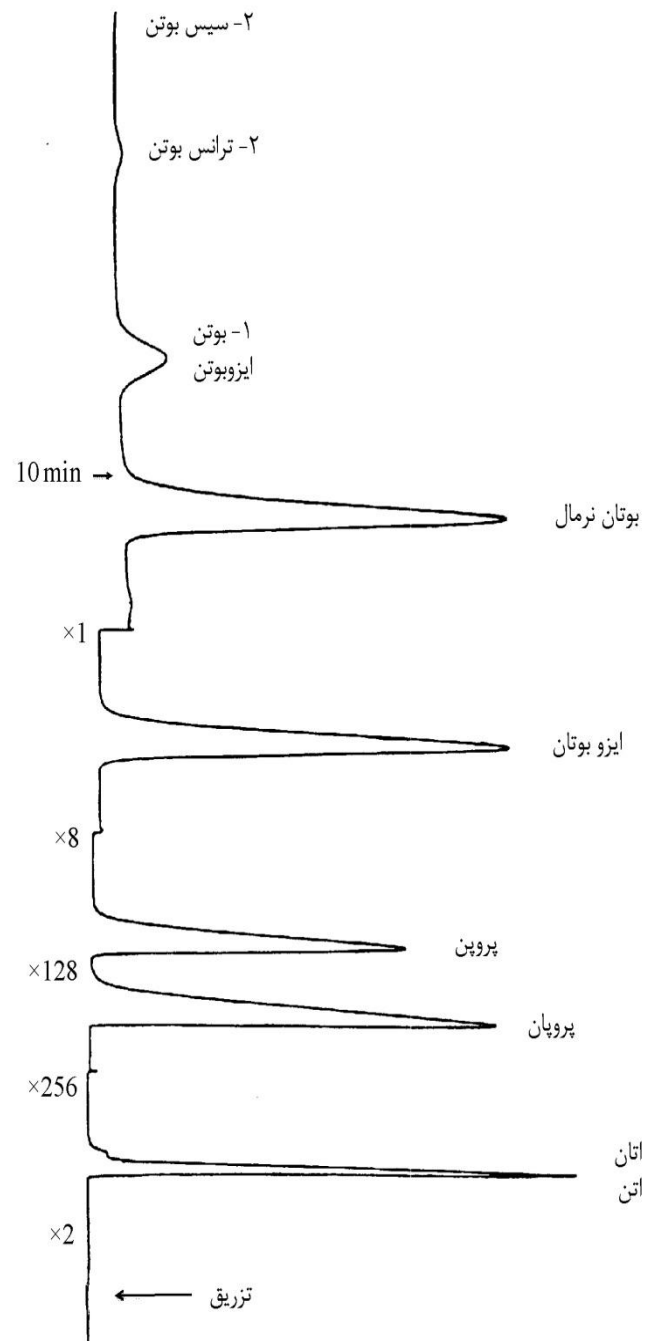
جزء	ضریب تصحیح سطح زیر پیک	
	گاز حامل هیدروژن	گاز حامل هلیم
متان	۲/۰۳	۲/۳۷
اتان	۱/۴۴	۱/۶۶
اتن	۱/۵۲	۱/۷۴
پروپان	۱/۱۷	۱/۲۸
پروپن	۱/۲۴	۱/۲۹
ایزوبوتان	۱/۰۳	۱/۰۲
بوتان نرمال	۱	۱
۱ - بوتن	۱/۰۳	۱/۰۳
ایزوبوتن	۱/۰۴	۱/۰۴
۲ - ترانس بوتن	۱/۰۲	۱/۰۰
۲ - سیس بوتن	۱/۰۲	۰/۹۸
۱ ، ۳ - بوتادیان	۱/۰۸	۱/۰۷
ایزوپنتان	۰/۹۲	۰/۸۵
پنتان نرمال	۰/۸۹	۰/۸۲
یادآوری- این مقادیر وقتی که مخلوط‌های استاندارد استفاده می‌شود، به کار نمی‌رود و بهتر است که به وسیله مخلوط‌های معلوم به دقت تهیه شده تایید شوند		

جدول ۴- آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای – ضرایب تصحیح سطح زیر پیک برای جرم اجزا

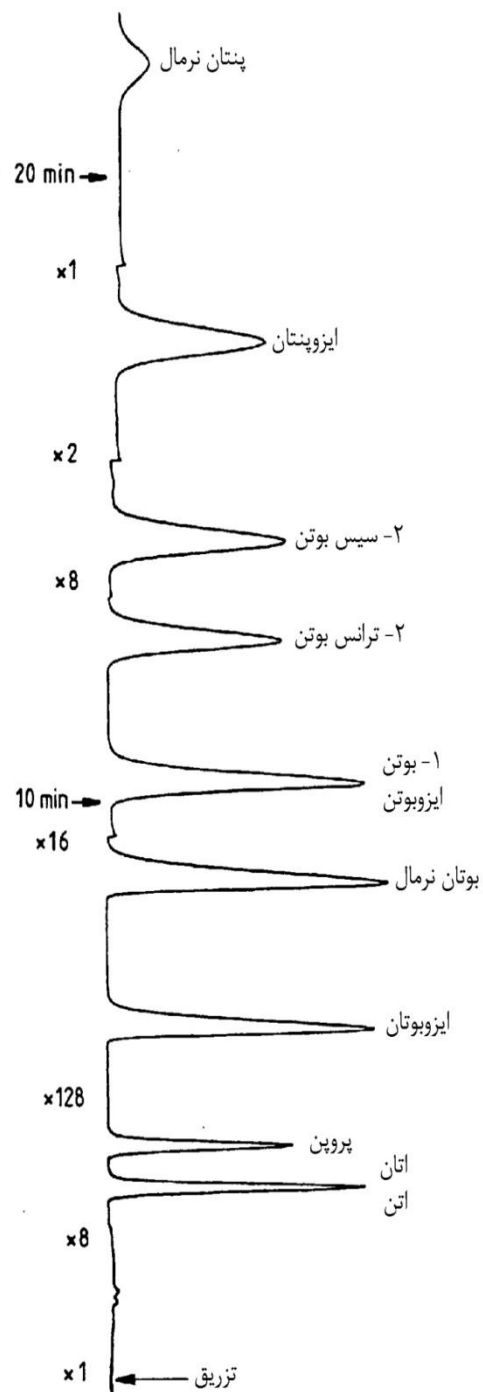
اجزا	ضریب تصحیح سطح زیر پیک
متان	۱/۱۱
اتان	۱/۰۳
اتن	۰/۹۷
پروپان	۱/۰۱
پروپن	۰/۹۷
ایزوبوتان	۱/۰۰
بوتان نرمال	۱
۱ - بوتن	۰/۹۷
ایزوبوتن	۰/۹۷
۲ - ترانس بوتن	۰/۹۷
۲ - سیس بوتن	۰/۹۷
۱ ، ۳ - بوتادیان	۰/۹۳
ایزوپنتان	۰/۹۹
پنتان نرمال	۰/۹۹
یادآوری- این مقادیر وقتی که مخلوط‌های استاندارد استفاده می‌شود، به کار نمی‌رود و بهتر است که به وسیله مخلوط‌های معلوم به دقت تهیه شده تایید شوند.	

جدول ۵- تکرارپذیری و تجدیدپذیری

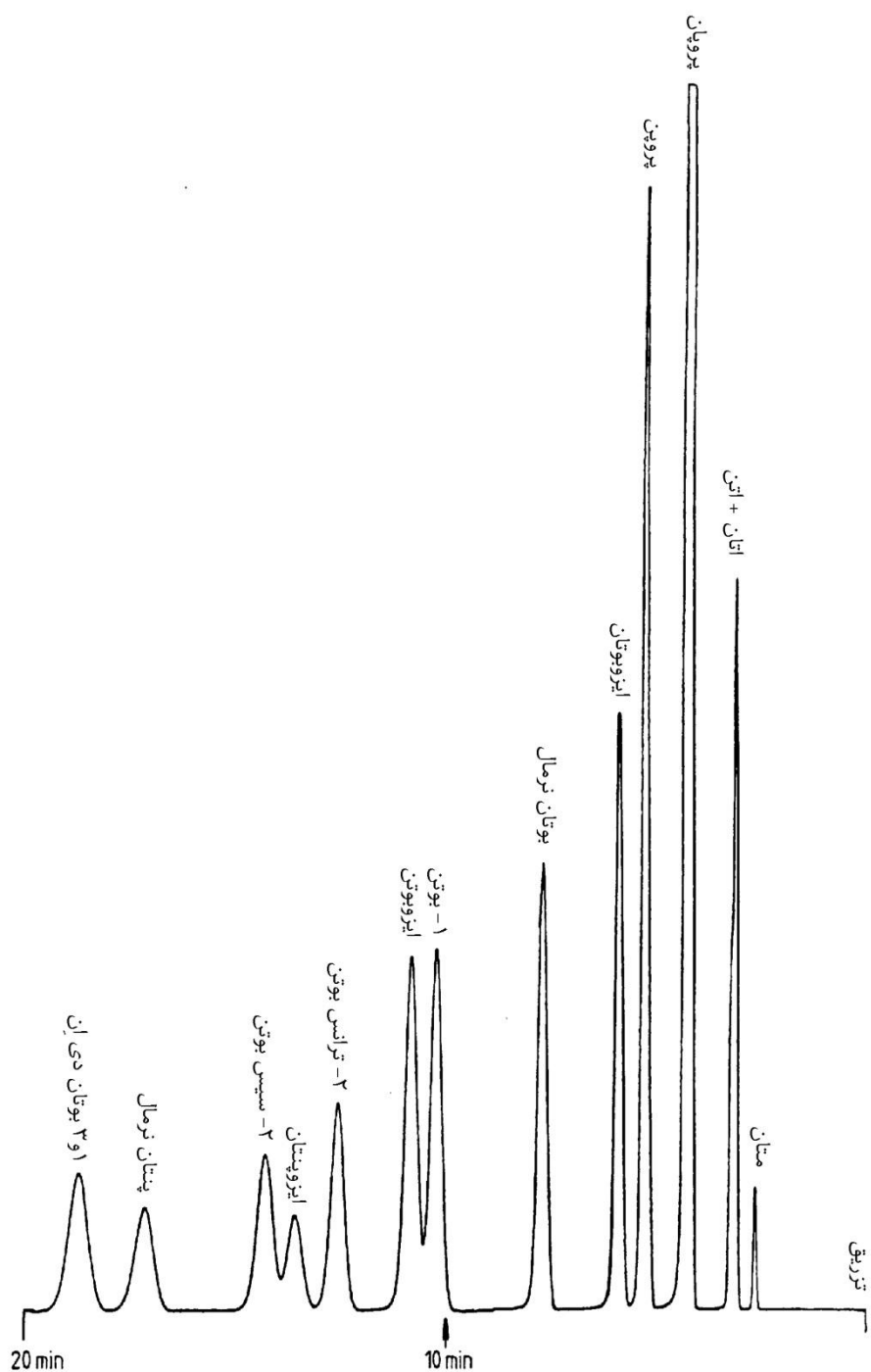
شرایط عملیاتی	فرآورده‌ها و اجزا	تکرارپذیری	تجدیدپذیری
تزریق گازی، به‌وسیله آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای یا هدایت حرارتی و انواع گوناگون ستون برای عملکرد تفکیک رضایت‌بخش (بند ۳-۳-۶ را ببینید)	تمام اجزای پروپان تجاری	۰٫۲۵	۱
	تمام اجزای بوتان تجاری	۰٫۲۵	۲
تزریق مایع، به‌وسیله آشکارساز هدایت حرارتی و ستون‌هایی که در روش (بند ۳-۳-۶-۱) و (بند ۳-۳-۶-۲) توضیح داده شده است.	غلظت‌های اجزای پروپان تجاری	۰٫۰۵	۰٫۲۰
	بزرگتر از ۰٫۱٪ و کوچکتر از ۱٪	۰٫۲۰	۰٫۵۰
	بزرگتر از ۱٪ و کوچکتر از ۵٪	۰٫۵	۱
	بزرگتر از ۵٪		
	غلظت‌های اجزای بوتان تجاری		
	کوچکتر از ۲۵٪	۰٫۵	۱
	بزرگتر و مساوی ۲۵٪	۰٫۵	۱٫۵
بادآوری - گستره غلظتی اجزا برحسب درصدهای جرمی داده شده است: داده‌های دقت برحسب درصدهای جرمی مطلق آورده شده است.			



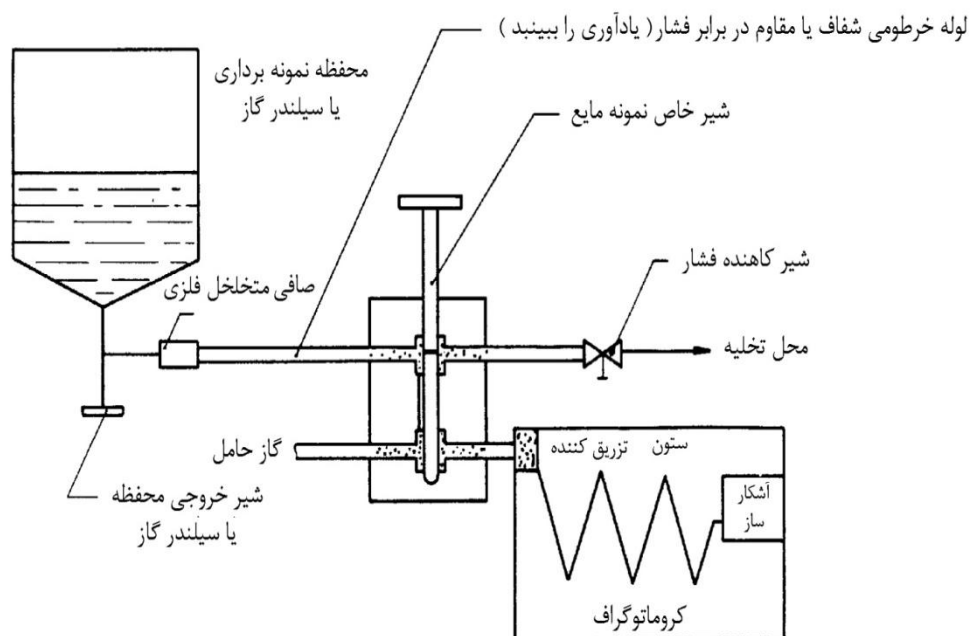
شکل ۲- کروماتوگرام نوعی روی ستون دی- n - بوتیل - مالئات + ستون - $\beta\beta'$ - اکسی - دی پروپیونیتریل
(پروپان تجاری)



شکل ۳ - کروماتوگرام نوعی روی ستون دی- n -بوتیل - مالئات (بوتان تجاری)

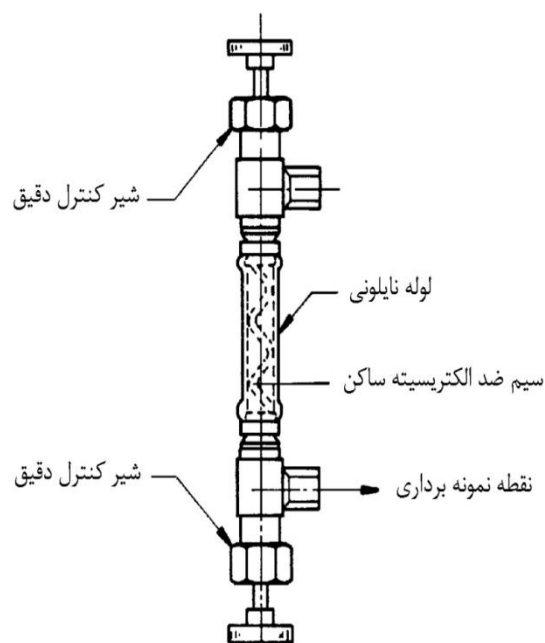


شکل ۴- کروماتوگرام نوعی روی ستون سبکونیتربیل (مخلوط مرجع شامل اجزاء LPG)



یادآوری - محفظه نمونه برداری یا سیلندر گاز، لوله خرطومی و سیستم تزریق بهتر است که بصورت الکتریکی و زمینی متصل شوند.

شکل ۵ - سیستم تزریق فاز مایع



شکل ۶ - محفظه نمونه برداری با حجم ۲ ml