



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۵۳۹

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

19539

1st.Edition

2015

اندازه‌گیری همزمان ترکیبات گوگرد و
هیدروکربن‌های جزئی در گاز طبیعی و
سوخت‌های گازی به روش کروماتوگرافی
گازی و آشکارسازی نشر اتمی

**Simultaneous measurement of sulfur
compounds and minor hydrocarbons in
natural gas and gaseous fuels by gas
chromatography and atomic emission
detection**

ICS:71.040.50; 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 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 واردکنندگان، 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 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 و بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، 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 الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان 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 پیش‌بینی‌شده 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 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 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 کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران 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، کالیبراسیون (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 of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«اندازه‌گیری همزمان ترکیبات گوگرد و هیدروکربن‌های جزئی در گاز طبیعی و سوخت‌های گازی
به روش کروماتوگرافی گازی و آشکارسازی نشر اتمی»

رئیس:

دهدشتی‌زاده، الهام
(لیسانس شیمی)

سمت و/یا نمایندگی

کارشناس ارشد ملی حفاری

دبیر:

نجفی، زینب
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

بندری، عبدالحکیم
(لیسانس مدیریت صنعتی)

مسئول استاندارد پتروشیمی بندر امام

جولاباف، الهام
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

چرم‌زاده، مهرناز
(فوق لیسانس شیمی)

مدیر کنترل کیفی شرکت صنایع شیمیایی
شبهنم خوزستان

حاتمی، امیر
(دکتری شیمی)

کارشناس ملی حفاری

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

شبیبی، فریدون
(لیسانس مهندسی شیمی)

سرپرست آنالیز گاز پتروشیمی بندر امام

طاهری، معصومه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

فتاحی‌نیا، مهناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

کارشناس مهندسی فرآیند پالایشگاه اصفهان

محمدی، فریبا
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

رئیس آزمایشگاه پتروشیمی بندر امام

مکتبی، الهام
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	پیش گفتار
و	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول آزمون
۴	۵ وسایل
۶	۶ مواد و/یا واکنشگرها
۷	۷ آماده‌سازی و کالیبراسیون دستگاه
۱۰	۸ روش انجام آزمون
۱۱	۹ محاسبات
۱۲	۱۰ دقت و انحراف
۱۲	۱۱ گزارش آزمون

پیش‌گفتار

استاندارد " اندازه‌گیری همزمان ترکیبات گوگرد و هیدروکربن‌های جزئی در گاز طبیعی و سوخت‌های گازی به روش کروماتوگرافی گازی و آشکارسازی نشر اتمی " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط پرشیا پژوهش شریف تهیه و تدوین شده است و در پنجاه و دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۳/۱۲/۱۷ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن‌ماه 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 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.

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

ASTM D 6968: 2009, Standard Test Method- Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission Detection

مقدمه

سوخت‌های گازی از قبیل گاز طبیعی، گازهای نفتی و گازهای زیستی دارای مقادیر و انواع متفاوت از ترکیبات گوگرد هستند. این سوخت‌ها عموماً بدبو و خورنده تجهیزات هستند و می‌توانند کاتالیست‌های به‌کار رفته در فرایندهای گازی را تخریب کرده یا مانع عمل کردن آن‌ها شوند. اندازه‌گیری صحیح آن‌ها برای فراوری، عملیات و بهره‌برداری از گاز ضروری است و ممکن است به لحاظ تنظیمی مورد توجه باشند. مقادیر جزئی (نوعاً، ۱ قسمت در میلیون حجمی تا ۴ قسمت در میلیون حجمی) از ترکیبات بودار گوگرد برای اهداف ایمنی به گاز طبیعی و سایر گازهای سوختی اضافه می‌شود. بعضی از ترکیبات بودار گوگرد می‌توانند واکنش‌پذیر باشند و ممکن است اکسید شده و ترکیبات گوگرد با پایداری بیشتر دارای آستانه‌های بوی کمتر تشکیل شوند. ترکیبات بودار گوگرد این سوخت‌های گازی به کمک پایش آنالیز می‌شوند تا از غلظت‌های مناسب ترکیبات بودار برای ایمنی عمومی اطمینان حاصل شود. این استاندارد یک روش برای اندازه‌گیری گونه‌های گوگرد مجزا در سوخت‌های گازی و مقدار گوگرد کل از طریق محاسبات ارائه می‌دهد.

کروماتوگرافی گازی به‌طور عمومی و گسترده برای اندازه‌گیری همه ترکیبات موجود در سوخت‌های گازی شامل گاز های ثابت و ترکیبات آلی (مطابق استانداردهای ASTM D1945 و ASTM D1946) به‌کار می‌رود. ترکیبات اصلی اندازه‌گیری شده اغلب برای تعیین خواص گاز، از قبیل مقدار حرارت و چگالی نسبی استفاده می‌شوند. هیدروکربن‌ها با جرم مولکولی بیشتر حتی هنگامی که به مقدار جزئی موجود باشند به‌دلیل اثر شدیدتر آن‌ها بر مقدار حرارت، نقطه شبنم هیدروکربن و کیفیت گاز مرتبط با عملیات گاز، بهره‌برداری گاز و اثرات محیطی مورد توجه هستند.

اندازه‌گیری همزمان ترکیبات گوگرد و هیدروکربن‌های جزئی در گاز طبیعی و سوخت‌های گازی به روش کروماتوگرافی گازی و آشکارسازی نشر اتمی

هشدار - در این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نشده است. در صورت وجود چنین مواردی مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین حدود قوانین کاربری قبل از استفاده به عهده کاربر می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری ترکیبات فرار حاوی گوگرد و هیدروکربن‌های جزئی در سوخت‌های گازی شامل ترکیباتی با جرم مولکولی بالاتر از پروپان موجود در گاز متان به روش کروماتوگرافی گازی (GC)^۱ و آشکارسازی نشر اتمی (AED)^۲ است. هیدروکربن‌ها شامل ترکیبات آلیفاتیک مجزا از C₄ تا C₆، ترکیبات آروماتیک و گروه‌هایی از هیدروکربن‌هایی هستند که بر اساس تعداد کربن تا C₁₂ و حداقل از قبیل C₆-C₇، C₇-C₈، C₈-C₉ و C₉-C₁₀ و غیره طبقه‌بندی می‌شوند. گستره تشخیص این روش برای ترکیبات حاوی گوگرد و کربن تقریباً ۲۰ میکروگرم تا ۱۰۰۰۰۰ میکروگرم است، که حدوداً معادل ۰٫۴ mg/m³ تا ۲۰۰ mg/m³ گوگرد یا کربن بر اساس تجزیه ۰٫۲۵ ml نمونه است.

این استاندارد یک روش GC-AED با استفاده از یک ستون موئینه ویژه GC برای تشریح گاز طبیعی و سایر سوخت‌های گازی حاوی درصد کمی اتان و پروپان ارائه می‌دهد. ستون‌های GC و پارامترهای دستگاهی جایگزین ممکن است در این تجزیه برای انواع متفاوت سوخت‌های گازی بهینه شود به شرط آن که بتوان به امکان جداسازی مطلوب ترکیبات دست یافت.

این استاندارد برای شناسایی تمام گونه‌های گوگرد مجزا کاربرد ندارد. ترکیبات گوگرد شناخته نشده، به صورت ترکیبات حاوی یک گوگرد اندازه‌گیری می‌شوند. مقدار گوگرد کل نمونه را می‌توان از طریق مجموع مقدار گوگرد موجود در همه گونه‌های گوگرد یافت.

این استاندارد روش تجزیه تفضیلی هیدروکربن‌ها (DHA)^۳ نمی‌باشد و برای شناسایی همه گونه‌های هیدروکربنی مجزا کاربرد ندارد. ترکیبات هیدروکربن آلیفاتیک سبک‌تر از نرمال هگزان، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، متا و پارا-زایلین و اورتو-زایلین (BTEX) به صورت عمومی جداسازی شده و به صورت مجزا شناسایی می‌شوند. هیدروکربن‌هایی با جرم مولی بالاتر باستثنای BTEX به صورت گروه‌هایی بر پایه تعداد کربن تعیین می‌شوند. مقدار کربن کل پروپان و ترکیبات با جرم مولی بالاتر در نمونه را می‌توان از طریق جمع کردن مقدار کربن موجود در همه گونه‌های حاوی کربن به دست آورد.

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.

1 - Gas chromatography

2- Atomic Emission Detection

3 - Detailed Hydrocarbon Analysis

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 ۷۲۴۷، گازهای نفتی مایع - نمونه‌برداری به روش دستی
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۱۲۱، فراورده‌های نفتی سبک - تعیین ترکیبات گوگرد به روش کروماتوگرافی آشکارسازی انتخابی گوگرد
- 2-3 ASTM D1945, Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography
- 2-4 ASTM D1946, Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography
- 2-5 ASTM D 3609, Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes
- 2-6 ASTM D 4626, Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors
- 2-7 ASTM D 5287 Practice for Automatic Sampling of Gaseous Fuels
- 2-8 ASTM D 5504 Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence
- 2-9 ASTM D 6228 Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection
- 2-10 ASTM E 840 Practice for Using Flame Photometric Detectors in Gas Chromatography
- 2-11 ISO 19739 Natural Gas-Determination of Sulfur Compounds by Gas chromatography
- 2-12 GPA 2199 Determination—Specific Sulfur Compounds “Improved Measurement of Sulfur and Nitrogen Compounds in Refinery Liquids Using Gas Chromatography— Atomic Emission Detection,” *Journal of Chromatographic Science*, 36, No 9, September, 1998, p. 435.

۳ اختصارات

در این استاندارد اختصارات زیر به کار می‌رود:

۱-۳

اختصارات

۱-۱-۳ اختصارات معمول ترکیبات هیدروکربنی به منظور تعیین تعداد اتم‌های کربن در ترکیبات است. یک پیشوند برای نمایش فرم زنجیره کربن استفاده می‌شود، در حالی که یک پسوند زیروند تعداد اتم‌های کربن را مشخص می‌کند (برای مثال: نرمال بوتان = n-C₄، ایزو- پنتان = i-C₅، هیدروکربن‌های آلیفاتیک سنگین‌تر از نرمال هپتان اما سبک‌تر از نرمال اکتان = C₇-C₈).

۱-۲-۳ ترکیبات گوگرد معمولاً به وسیله حروف آغازی خود (ماده شیمیایی یا فرمول) نشان داده می‌شوند. برای مثال، متیل مرکاپتان = MeSH، دی متیل سولفید = DMS، کربونیل سولفید = COS، دی ترشیو بوتیل تری سولفید = DtB- TS و تترا هیدروتیوفن = THT یا تیوفان.

۴ اصول آزمون

۱-۴ نمونه برداری و تجزیه ترکیبات گوگرددار گازی با توجه به واکنش پذیری این ترکیبات مشکل است. توصیه می شود نمونه ها در ظروفی که با ترکیبات گوگرد واکنش پذیر نیستند همچون ظروفی از جنس فولاد زنگ نزن با آستر سیلیسی باریک و کیسه های تدارک^۱ با پلی پروپیلن مناسب یا معادل آن ها جمع آوری و ذخیره شوند. توصیه می شود ظروف نمونه حداقل سه مرتبه پر و خالی شوند تا از نمونه برداری نماینده اطمینان حاصل شود. همچنین تجهیزات آزمایشگاهی باید بی اثر بوده، به خوبی تثبیت شرایط شده و یک گاز حاوی ترکیبات گوگرد مورد نظر از آن ها عبور داده شده باشد تا از قابل اعتماد بودن نتایج اطمینان حاصل شود. در صورت لزوم، کالیبراسیون را با استفاده از استانداردهای پایدار تکرار کنید. توصیه می شود نمونه ها حتی الامکان به سرعت تجزیه شوند و از نگهداری طولانی مدت آن پس از جمع آوری جلوگیری کنید تا تخریب نمونه به حداقل برسد. چنانچه پایداری ترکیبات گوگرد تجزیه شده از طریق تجربی ثابت شود، مدت زمان بین جمع آوری و تجزیه می تواند طولانی تر شود.

۲-۴ ۰/۲۵ ml نمونه گاز سوختی به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق می شود، به صورتی که از میان یک ستون با طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۳۲ mm و فیلم ضخیم، با فاز مایع متیل سیلیکون و ستون تقسیمی لوله ای باز یا یک ستونی با قابلیت جداسازی ترکیبات هیدروکربن و گوگرد مشابه عبور می کند. برای جداسازی بهتر ترکیبات و/ یا برای محدوده های تشخیص کمتر می توان از یک ستون با قطر داخلی بزرگ تر (با قطر داخلی ۰/۵۳ mm) با استفاده از حجم تزریق بیشتر استفاده کرد.

۳-۴ آشکارسازهای نشر اتمی، تمام ترکیبات کربن دار و گوگرددار می توانند با استفاده از این روش آشکارسازی شوند. روش GC- AED اخیراً برای تجزیه بسیاری از عناصر شامل کربن و گوگرد توسعه یافته است. AED با استفاده از یک ریزموج^۲ ناشی از پلاسمای هلیوم القا شده در دمای بالا (حدود $5000^{\circ}C$) مولکول ها را مجزا کرده و عناصر را برانگیخته/ اتمی می کند. مشخصات خطوط نشر شده از اتم های برانگیخته ویژه با استفاده از یک آشکارساز آرایه فتودیودی (PDA)^۳ آشکارسازی می شود. نشر گوگرد در طول موج ۱۸۱ nm اندازه گیری می شود. نشر کربن می تواند به طور همزمان در طول موج های ۱۹۳ nm و ۱۷۹ nm پایش شود. مقدار نور منتشر شده در هر طول موج با غلظت گوگرد یا کربن متناسب است. همچنین نشر هیدروژن و کربن می توانند به ترتیب در طول موج های ۴۹۸ nm و ۴۸۶ nm در یک عملیات جداگانه با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی مشابه برای اطلاعات عنصری اضافی اندازه گیری شود. هرچند پاسخ هیدروژن خطی نیست و برای اندازه گیری هیدروژن باید یک منحنی کالیبراسیون درجه دوم ایجاد کرد. روش GC- AED درجه انتخاب پذیری خیلی بالا و محدوده دینامیکی گسترده برای آشکارسازی انواع متفاوت ترکیبات را پیشنهاد می کند. AED که درست مانند آشکارساز کمی لومینسانس گوگرد (SCD)^۴ در استاندارد ASTM D 5504 برای تجزیه گوگرد به کار می رود، مزیت های زیادی نسبت به انواع دیگر آشکارساز در پاسخ عنصری دارد که عموماً مستقل از ساختار مربوط به مولکول حاوی عنصر مورد نظر است. این روش استفاده از یک استاندارد را برای کالیبره کردن وسایل اندازه گیری همه ترکیبات گوگرددار و هیدروکربن برای کاهش

1 - Tedlar®

2 - Microwave

3 - Photo Diod Array detector

4 - Sulfur Chemiluminescence Detector

نیاز به استفاده از چند استاندارد که ممکن است به صورت تجاری قابل دسترس نباشند یا دسترسی به آنها پرهزینه است، پیشنهاد می‌کند. اندازه‌گیری همزمان زمان واقعی مقدار گوگرد و کربن با روش AED نسبت عنصری کربن به گوگرد را برای هر ترکیب گوگرد فراهم می‌کند، که همراه با زمان بازداری می‌تواند برای تایید شناسایی ترکیبات گوگرد به کار رود. نسبت عنصری کربن به هیدروژن می‌تواند برای افتراق ترکیبات آروماتیک از ترکیبات آلیفاتیک به منظور شناسایی و تایید بهینه استفاده شود.

۴-۴ آشکارسازهای دیگر، این استاندارد در ابتدا برای آشکارساز نشر اتمی نوشته شده است. روش کروماتوگرافی گازی مشابه می‌تواند با سایر آشکارسازها به کار رود به شرط آنکه آنها حساسیت کافی و پاسخ به همه ترکیبات گوگرد و هیدروکربن در محدوده اندازه‌گیری مورد نیاز را فراهم کنند. یک آشکارساز ترکیبی FID- SCD می‌تواند این معیارها را ارائه دهد.

۵ وسایل

۵-۱ کروماتوگراف، هر کروماتوگراف گازی استاندارد که با سخت افزار و نرم افزار مورد نیاز برای ارتباط با یک آشکارساز نشر اتمی و کاربرد و عملکرد مورد نظر ساخته می‌شود.

۵-۱-۱ سیستم ورود نمونه، نمونه‌های گازی با استفاده از یک شیر نمونه‌برداری گاز از جنس فولاد زنگ نزن واکنش ناپذیر که به صورت دستی یا خودکار عمل کرده و به طور پیوسته در یک دمای قابل توجه (حدود 10°C) بالاتر از دمایی که از تراکم و تخریب نمونه‌های گازی جلوگیری کند حرارت داده می‌شود، به GC وارد می‌شوند. توصیه می‌شود لوله‌هایی بی‌اثر از جنس مواد نفوذ ناپذیر، غیر جاذب و واکنش ناپذیر، تا حد امکان کوتاه با حفظ دما^۱ را برای انتقال نمونه از ظرف نمونه به شیر نمونه‌برداری گاز و به سیستم ورود نمونه دستگاه کروماتوگراف گازی به کار ببرید. اغلب، لوله‌های فولادی زنگ نزن پوشیده شده با سیلیکا به شماره ۳۱۶ به کار می‌روند. حجم ثابت ۰.۲۵ ml با لوپ^۲ نمونه برداری ساخته شده از همان مواد واکنش ناپذیر برای جلوگیری از تجزیه یا جذب گونه‌های واکنش‌پذیر به کار می‌رود. اندازه دیگر لوپ‌های نمونه‌برداری با حجم ثابت ممکن است برای محدوده‌های غلظتی متفاوت به کار روند. یک سیستم تزریق روی ستون یا سیستم تقسیمی / بدون تقسیم^۳ بر حالت بدون تقسیم یا بر حالت تقسیمی با نسبت تقسیم پایین ممکن است همراه با ستون‌های موئینه استفاده شود. توصیه می‌شود از کاربرد یک لاینر تقسیمی^۴ همراه با نسبت تقسیم تنظیم شده در صفر به عنوان وسیله‌ای برای دستیابی به تزریق بدون تقسیم خودداری شود. توصیه می‌شود یک بخش یک متری از پیش ستون خنثی شده به جلوی ستون تجزیه‌ای متصل شود. سیستم ورودی باید خوب تثبیت شرایط شود و به طور مکرر برای سازگاری با مقادیر ناچیز ترکیبات گوگرد واکنش‌پذیر از قبیل ترشیو بوتیل مرکاپتان ارزیابی شود.

۵-۱-۲ انتقال‌دهنده فشار عددی (دیجیتال)، یک مبدل خلأ/ فشار از جنس فولاد زنگ نزن کالیبره شده دارای بازخوان دیجیتال ممکن است به گونه‌ای مجهز شده باشد که اجازه نمونه‌برداری در فشارهای متفاوت برای رسم منحنی‌های کالیبراسیون دهد

1 - Heat traced at the same temperature

2 - Loop

3- Split/splitless

4 - Split liner

۳-۱-۵ برنامه ریز دمایی ستون، کروماتوگراف باید قادر به عملکرد دمایی برنامه ریزی شده خطی در گستره دمایی 30°C تا 250°C با سرعت برنامه ریزی شده $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باشد. سرعت برنامه ریزی برای به دست آوردن تکرارپذیری زمان بازداری (۳ ثانیه) 0.105 دقیقه در طول گستره این تجزیه باید به اندازه کافی تجدیدپذیر باشد.

۴-۱-۵ کنترل گاز حامل و گاز آشکارساز، کنترل جریان ثابت گازهای حامل و آشکارساز برای عملکرد تجزیه ای بهینه و استوار، اهمیت زیادی دارد. کنترل بهتر است با استفاده از تنظیم کننده های فشار و محدود کننده های جریان ثابت فراهم شود. سرعت جریان گاز با هر وسیله مناسب، اندازه گیری شده و جریان گاز مورد نیاز با استفاده از سنج فشار نشان داده می شود. همچنین کنترل کننده های جریان توده با قابلیت نگهداری ثابت جریان گاز تا $\pm 1\%$ در سرعت جریان های مورد نیاز می توانند استفاده شوند. فشار عرضه گاز تحویل داده شده به کروماتوگراف گازی برای جبران فشار برگشتی سیستم باید حداقل 69 kPa بیشتر از گاز تنظیم شده در دستگاه باشد. در کل، یک فشار عرضه 552 kPa رضایت بخش است.

۵-۱-۵ آشکارساز، در این استاندارد از یک آشکارساز نشر اتمی کالیبره شده در حالت ویژه کربن و گوگرد استفاده می شود. این روش آزمون سایر آشکارسازها با قابلیت اندازه گیری همزمان گوگرد و کربن مطابق بند ۴-۴ را پوشش نمی دهد. آشکارساز مطابق ویژگی های سازنده و برای حساسیت و انتخاب پذیری مناسب برای کاربرد، تنظیم می شود.

۱-۵-۱-۵ هنگامی که ترکیبات هیدروکربنی و گوگرد در دمایی بالای محدوده AED تجزیه شوند، گونه های کربن و گوگرد اتمی در حالت برانگیخته را به طور کمی تولید می کنند. آشکارساز آرایه دیودی نور منتشر شده از این گونه ها را زمانی که آن ها به حالت پایه برمی گردند، تشخیص می دهد. اجزای حاوی کربن به طور همزمان در طول موج های 179 nm و 193 nm برای اندازه گیری های با حساسیت متفاوت در گستره غلظتی خطی آشکارسازی می شوند. گونه های گوگرد در طول موج 181 nm با حساسیت بالا آشکارسازی می شود. انتخاب پذیری بر اساس جرم گوگرد به جرم کربن به طور معمول بهتر از $10^4 \times 3$ است. رابطه پاسخ آشکارساز با غلظت های گوگرد و کربن خطی است. گستره دینامیکی این رابطه خطی بهتر از $10^4 \times 1$ است.

۲-۵ ستون، ستون لوله ای باز از جنس سیلیکای گداخته با طول 30 m ، قطر داخلی 0.32 mm و ضخامت فیلم $0.4\text{ }\mu\text{m}$ با فاز مایع متیل سیلیکون پیوند شده. ستون باید مشخصات بازداری و تفکیک پذیری مناسب را تحت شرایط آزمایشگاهی مطابق بند ۳-۶ فراهم کند. ستون های دیگری که می توانند جداسازی مطلوب یا معادل ارائه دهند را نیز می توان به کار برد. برای مثال ستون با طول 60 m ، قطر داخلی 0.53 mm و ضخامت فیلم $5\text{ }\mu\text{m}$ متصل به فاز مایع متیل سیلیکون می تواند با حجم تزریق نمونه بیشتر برای تفکیک پذیری بهتر و حد تشخیص کمتر در صورت نیاز به کار رود.

۳-۵ سیستم دریافت داده،

۱-۳-۵ اختلاف مقدار SRF برای ترکیبات گوگرد کل نباید از 10% بیشتر شود. اختلاف مقدار CRF برای ترکیبات هیدروکربنی کل نباید از 10% بیشتر شود. توصیه می شود یک استاندارد کالیبراسیون چند جزئی یا استاندارد کنترل یا نمونه به صورت روزانه برای تصدیق اطلاعات استفاده شود. تغییرات روزانه F_n نباید بیشتر از 5% باشد. آشکارساز باید ابقا شده، سرعت های جریان برای بهینه سازی عملکرد آشکارساز

دوباره تنظیم شده و همچنین چنانچه F_n از این حد بیشتر شود دتکتور باید به طور کامل برای میزان حساسیت و خطی بودن بهینه کالیبره شود. وسیله و نرم افزار مورد استفاده باید دارای قابلیت های زیر باشد:

الف) نمایش گرافیکی کروماتوگرام و طیف های AED

ب) نمایش دیجیتالی سطح زیر پیک کروماتوگرافی

پ) شناسایی پیک ها از روی زمان بازداری یا زمان بازداری نسبی یا هر دو

ت) محاسبه و استفاده از ضرایب پاسخ

ث) محاسبه استاندارد خارجی و ارایه داده ها

ج) کنترل دستگاه برای عملیات AED از قبیل کنترل گاز واکنشگر و تهویه

۶ مواد و / یا واکنشگرها

۱-۶ استانداردهای گاز سیلندر متراکم، توصیه می شود استانداردهای گاز پایدار بوده، از خلوص بالا و بالاترین درستی در دسترس، برخوردار باشند. چنانچه وسیله ای برای اطمینان از درستی و پایداری مخلوط در دسترس باشد، استانداردهای هیدروکربن و گوگرد گازی مخلوط شده ممکن است استفاده شوند. اگر پایداری استانداردهای گازی را در طول نگهداری نتوان ضمانت کرد، آن ها می توانند منبعی از خطا باشند.

۱-۱-۶ استانداردهای گاز سیلندر متراکم، استانداردهای گاز متراکم شده بر پایه نیتروژن، هلیم یا متان ممکن است استفاده شوند. در استفاده از استانداردهای گاز متراکم شده دقت کنید، زیرا آن ها می توانند به دلیل عدم یکنواختی در ساخت یا ناپایداری در نگهداری و استفاده سبب خطا در اندازه گیری شوند. قرارداد ذکر شده برای استاندارد گاز متراکم در استاندارد ASTM D 5504 را می توان برای اطمینان از کیفیت استانداردها و برای ایجاد قابلیت ردیابی با مواد مرجع استاندارد NIST^۱ یا Nmi^۲ به کار برد.

۱-۱-۶ سیستم انتقال استانداردهای گاز متراکم، تنظیم کننده های فشار، خطوط گاز و اتصالات باید بی اثر باشند و برای انتقال گازهای گوگرد و اثرناپذیر ساختن دیواره ها مناسب باشند.

یادآوری - ترکیبات هیدروکربن دار و گوگرددار ممکن است اشتعال پذیر باشند. چنانچه ترکیبات آروماتیک و گوگرددار بلعیده شوند یا استنشاق شوند، ممکن است مضر باشند.

۲-۶ استانداردهای لوله تراوش گوگرد، استانداردهای گازی تولید شده از یک گاز منفرد یا ترکیبی از لوله های تراوش تایید شده در سرعت جریان و دمای ثابت ممکن است برای تمام کالیبراسیون ها استفاده شوند. غلظت این استاندارد از طریق اتلاف جرم و سرعت جریان گاز رقیق محاسبه شده است. چنانچه سطح ناخالصی های تراوش شده از هر لوله بالاتر از ۰/۱٪ از گونه های گوگرد تراوش شده باشد باید شناسایی، اندازه گیری و برای اتلاف جرم شرح داده شوند. توصیه می شود روش های کالیبراسیون با استفاده از لوله های تراوش، مطابق استاندارد ASTM D 3609 اجرا شود.

۳-۶ گاز حامل، هلیم با درجه خلوص بالا (درجه خلوص حداقل ۹۹/۹۹۹٪) (هشدار را ببینید.) خالص سازی اضافی با استفاده از الک های مولکولی یا سایر عوامل مناسب برای حذف آب، اکسیژن و

1 - National Institute of Standards and Technology

2- Natural Marketing Institute

هیدروکربن‌ها توصیه می‌شود. فشار قابل دسترس برای اطمینان از سرعت ثابت جریان گاز حامل (بند ۵-۱-۴) باید کافی باشد.

هشدار- هلیوم و نیتروژن به کار رفته، گازهای متراکم تحت فشار بالا هستند.

۴-۶ هیدروژن، هیدروژن با درجه خلوص بالا (درجه خلوص حداقل ۹۹٫۹۹۹٪) به کار رفته به عنوان سوخت برای آشکارساز نشر اتمی (AED) (هشدار را ببینید).

هشدار- هیدروژن تحت فشار بالا به شدت آتشگیر است.

۵-۶ اکسیژن، اکسیژن متراکم با درجه خلوص بالا (درجه خلوص حداقل ۹۹٫۹۹۹٪) به کار رفته به عنوان اکسیدکننده‌ی آشکارساز نشر اتمی (AED) (هشدار را ببینید).

هشدار- اکسیژن متراکم گازی است که تحت فشار بالا سوختن را تقویت می‌کند.

۷ آماده‌سازی و کالیبراسیون دستگاه

۱-۷ کروماتوگراف، کروماتوگراف را بر اساس دستور کار سازنده در سرویس قرار دهید. شرایط عملیاتی نوعی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- پارامترهای عملیاتی کروماتوگرافی گازی

با ظرفیت ml ۰٫۲۵ در دمای °C ۱۲۵	لوپ نمونه گاز
روی ستون	نوع تزریق
هلیوم با سرعت جریان ml/min ۲٫۴	گاز حامل
در دمای °C ۳۲ به مدت ۴ دقیقه نگه داشته شده، با سرعت °C/min ۱۲ به دمای °C ۲۲۵ رسیده و به مدت ۶ دقیقه یا در صورت نیاز در این دما نگه داشته می‌شود	گرم‌خانه ستون
جریان گاز واکنشگر و جبرانی توصیه شده توسط سازنده AED، خروجی آشکارساز از ۰٫۱ دقیقه تا ۰٫۱ دقیقه قبل از شویش H ₂ S	آشکارساز

۲-۷ آشکارساز نشر اتمی، آشکارساز را بر اساس دستور کار سازنده در سرویس قرار دهید. جریان گازهای جبرانی هیدروژن، اکسیژن و گاز جبرانی هلیوم اهمیت زیادی داشته و باید به‌طور صحیح بر اساس دستور کار سازنده تنظیم شوند. منبع پلاسمای AED باید برای تأمین حساسیت استوار و بهینه حفظ و پایش شود. سرعت جریان ممکن است برای به‌دست آوردن پاسخ‌های هم‌مول برای هر دو کانال‌های گوگرد و کربن تنظیم دقیق شده باشد. چند استاندارد شامل انواع متفاوت ترکیبات هیدروکربن و گوگرد را می‌توان برای تصدیق پاسخ‌های هم‌مول به کار برد. ترکیبات گوگرد پیشنهاد شده شامل H₂S، COS، IPM، DMS، DMDS، تیوفن و تیوفان می‌باشند. ترکیبات هیدروکربن‌دار پیشنهاد شده شامل نرمال بوتان، نرمال پنتان، نرمال هگزان، بنزن و تولوئن هستند.

۱-۲-۷ تزریق نمونه، می‌توان یک لوپ نمونه با اندازه مناسب برای تزریق نمونه را برای بررسی عملکرد به کار برد. یک منحنی کالیبراسیون خطی را می‌توان با استفاده از استانداردها با غلظت‌های متفاوت یا به‌وسیله تزریق یک محلول استاندارد کالیبره شده در فشارهای متفاوت بین ۱۳٫۳ kPa تا ۱۳۳ kPa تعیین

کرد. چنانچه روش دوم را به کار می‌برید غلظت اجزای هیدروکربنی و گوگردار برای کالیبراسیون با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

$$C_n = (P_s / P_o) \times C_{no} \quad (1)$$

که در آن:

C_n غلظت ترکیب هیدروکربنی یا گوگردار بر پایه مول یا حجم؛

P_s فشار مطلق نمونه‌برداری؛

P_o فشار مطلق محیط آزمایشگاه؛

C_{no} غلظت ترکیب هیدروکربنی یا گوگردار ویژه در محلول استاندارد کالیبراسیون.

۷-۲-۲ کالیبراسیون پاسخ آشکارساز، گازهای کالیبراسیون را تجزیه کرده و کروماتوگرام و سطح زیر پیک را به دست آورید. محدوده خطی پاسخ آشکارساز را نسبت به کربن و گوگرد با استفاده از روش‌های تزریق نمونه بیان شده در بند ۷-۲-۱ تعیین کنید. یک منحنی استاندارد خطی با ضریب همبستگی خطی محاسبه شده رسم کنید. ضریب پاسخ کربن یا گوگرد نسبی را برای هر ترکیب در فشار محیط با استفاده از رابطه ۲ محاسبه کنید.

$$F_n = (C_n / A_n) \times L_n \quad (2)$$

که در آن:

F_n ضریب پاسخ یک ترکیب بر پایه اندازه‌گیری گوگرد (ضریب پاسخ گوگرد) یا کربن (ضریب پاسخ کربن)؛

C_n غلظت ترکیب در گاز نمونه‌برداری شده بر پایه مول یا حجم؛

A_n سطح زیر پیک اندازه‌گیری شده ترکیب؛

L_n تعداد مول‌های گوگرد یا کربن در ترکیب.

مثال:

فرض کنید ۱٫۰ قسمت در میلیون حجمی دی‌متیل سولفید (DMS) را با یک لوپ نمونه ثابت ۰٫۲۵ ml در دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق کرده‌اید سطح زیر پیک پاسخ‌های کربن و گوگرد ۲۰۰۰ و ۵۰۰ عدد به دست می‌آید.

۱ قسمت در میلیون حجمی دی‌متیل سولفید (DMS) = ۲ قسمت در میلیون حجمی کربن = ۱ قسمت در میلیون حجمی گوگرد

ضریب پاسخ کربن (CRF) = ۲ قسمت در میلیون حجمی کربن / ۲۰۰۰ = ۰٫۰۰۱ قسمت در میلیون حجمی کربن

ضریب پاسخ گوگرد (SRF) = ۱ قسمت در میلیون حجمی گوگرد / ۵۰۰ = ۰٫۰۰۲ قسمت در میلیون حجمی گوگرد

اختلاف SRF برای ترکیبات گوگرد کل نباید بیشتر از ۱۰٪ باشد. اختلاف CRF برای ترکیبات هیدروکربنی کل نباید بیشتر از ۱۰٪ باشد. توصیه می‌شود یک استاندارد کالیبراسیون چند جزئی یا یک استاندارد کنترل یا نمونه به صورت روزانه برای تصدیق این امر استفاده کنید. مقدار انحراف روزانه F_n نباید بیشتر از ۵٪ باشد.

آشکارساز باید سرعت‌های جریان دوباره تنظیم شده را برای بهینه‌سازی عملکرد آشکارساز نگه‌دارد و همچنین چنان‌چه F_n از این حد بیشتر شود آشکارساز باید به‌طور کامل برای میزان حساسیت و خطی بودن بهینه کالیبره شود.

۷-۲-۳ مزاحمت‌ها، مزاحمت‌های طیفی برای تعیین کمی قابل اعتماد، باید به حداقل برسد. بهینه‌سازی واکنشگر آشکارساز و جریان‌های گاز جبرانی، کاهش حجم تزریق نمونه و تخلیه اجزای سبک همچون متان و اتان قبل از ورود آن‌ها به آشکارساز قابل قبول است و اغلب برای بهبود عملکرد، روشی ضروری است. چنان‌چه جداسازی کروماتوگرافی این ترکیبات مناسب نباشد و گزینش‌پذیری اندازه‌گیری گوگرد نسبت به کربن کم‌تر از (3×10^4) باشد این کافی نیست و غلظت بالای ترکیبات هیدروکربنی ممکن است در اندازه‌گیری دقیق ترکیب گوگرد شسته شده ایجاد مزاحمت کند. برای مثال وجود مقادیر بالای پروپان در نمونه سوخت گازی می‌تواند در اندازه‌گیری کربونیل سولفید هنگامی که از ستون متیل سیلیکون استفاده می‌شود ایجاد مزاحمت کند. وجود مقادیر بالای اتان در نمونه‌های گازی در اندازه‌گیری هیدروژن سولفید ممکن است اثر بگذارد. برای جداسازی بهتر پروپان و کربونیل سولفید یا اتان و هیدروژن سولفید ممکن است ستون‌های GC متفاوت به‌کار روند. آزمون را می‌توان برای تصدیق مزاحمت‌های احتمالی انجام داد.

۷-۲-۳-۱ افزایش استاندارد، برای تشخیص مزاحمت‌ها می‌توان روش‌های افزایش استاندارد را به‌کار برد. افزایش استاندارد را می‌توان با تزریق همزمان یک گاز استاندارد با گاز نمونه با استفاده از شیر تزریق ده راهه یا با استفاده از تجزیه یک نمونه اسپایک^۱ شده با حجم معلوم از یک گاز استاندارد انجام داد. توصیه می‌شود این گاز استاندارد حاوی ترکیبات مزاحم احتمالی باشد. زمان‌های بازداری و بازیابی‌های ترکیبات اسپایک شده برای تصدیق مزاحمت‌های احتمالی استفاده می‌شوند. بازیابی‌های قابل قبول برای ترکیبات موجود در غلظت‌هایی که در محدوده میانی منحنی کالیبراسیون خطی رخ می‌دهند، باید بهتر از ۹۰٪ باشد. بازیابی‌های کمتر یا بیشتر غیرقابل قبول نشان‌دهنده مزاحمت‌های زمینه‌ای یا سایر مشکلات تجزیه‌ای هستند.

۷-۲-۳-۲ رقیق‌سازی زمینه، گاز نمونه می‌تواند با یک گاز بی‌اثر خالص رقیق شود و برای شناسایی و گاهاً کاهش مزاحمت‌های احتمالی تجزیه شود.

۷-۳ کروماتوگرافی، یک کروماتوگرام از تجزیه گاز طبیعی نوعی در شکل ۱ نشان داده شده است (پاسخ نسبی در مقابل زمان بازداری). زمان‌های بازداری ترکیبات هیدروکربنی و گوگرد منتخب به عنوان مرجع در جدول ۲ لیست شده‌اند. زمان‌های بازداری ممکن است به‌طور قابل ملاحظه‌ای تحت شرایط کروماتوگرافی تغییر کنند. مراحل شوی و پخش پیک‌های هیدروکربن و گوگرد باید به‌طور کامل مشابه باقی بماند. قدرت تفکیک مناسب تعریف شده به عنوان خط مبنای جداسازی مجاور پیک‌ها باید در دسترس باشد. خط مبنای جداسازی دو پیک به عنوان نوفه آشکارساز نشر اتمی ویژه اولین ترکیب تعریف می‌شود که به نقطه‌ای که حداقل ۵٪ زیر کوچکترین پیک از دو پیک است اشاره دارد.

۸ روش انجام آزمون

۸-۱ نمونه برداری و آماده سازی حجم های مساوی از نمونه،

۸-۱-۱ نمونه های گاز، توصیه می شود نمونه ها در آزمایشگاه تحت شرایط ویژه در ظروف نمونه با فشار بالا یا در کیسه های تدارک^۱ در فشار جو تهیه شوند. نمونه باید بلافاصله طی یک تا هفت روز از نمونه برداری بسته به نوع ظرف نگهداری تجزیه شود.

۸-۲ تنظیم دستگاه، دستگاه GC- AED را مطابق پارامترهای عملیاتی کروماتوگراف لیست شده در جدول ۱ تنظیم کنید.

۸-۳ بررسی عملکرد دستگاه، استانداردها یا نمونه های کنترل منتخب را در صورت لزوم دو مرتبه برای تصدیق عملکرد کروماتوگرافی (بند ۷-۳ را ببینید)، زمان های بازداری (جدول ۱) و ضرایب های پاسخ (بند ۷-۲-۲ را ببینید) تجزیه کنید. ترکیبات موجود در کنترل ها باید به درستی بر اساس زمان بازداری نمونه شناسایی شوند. انحراف از ضرایب پاسخ روزانه نباید بیش تر از ۱۰٪ شود. چنانچه انحراف بیش تر از ۱۰٪ باشد سیستم نگهداری و کالیبراسیون مجدد مورد نیاز است.

۸-۴ کالیبراسیون استاندارد خارجی، در صورت نیاز، حداقل دو بار در روز یا به طور مکرر، مخلوط استاندارد کالیبراسیون را تجزیه کنید تا منحنی کالیبراسیون تعیین شده در بندهای ۷-۲-۱ و ۷-۲-۲ تصدیق شود و ضرایب پاسخ استاندارد را برای تجزیه نمونه تعیین کنید. اختلاف ضرایب پاسخ در شروع و پایان هر عملیات یا مجموعه عملیات ها در دوره زمانی ۲۴ ساعت نباید بیش تر از ۵٪ شود.

۸-۵ تجزیه نمونه، تخلیه و پاک سازی را از مسیر ظروف نمونه شروع کرده و به سمت لوپ نمونه و دستگاه کروماتوگراف گازی ادامه دهید. با شیر نمونه برداری گاز مطابق بند ۷-۲-۱ ۰٫۲۵ ml نمونه تزریق کنید، چنانچه مقدار نمونه بیشتر از محدوده خطی آشکارساز شد، مقدار نمونه را با استفاده از یک لوپ کوچک تر یا فشار نمونه برداری کمتر کاهش دهید. به طور جایگزین، می توان از یک نمونه رقیق شده استفاده کرد. تجزیه ها را مطابق شرایط جدول ۱ انجام دهید. داده های کروماتوگرافی را از طریق سیستم داده کروماتوگرافی مبتنی بر کامپیوتر به دست آورید. برای هر خطا صفحه نمایش گرافیکی را بررسی کنید (برای مثال داده های ترکیب بیش از محدوده) و در صورت لزوم تزریق و تجزیه را تکرار کنید. اختلاف بین سطح زیر پیک مربوطه در عملیات های تکراری برای ترکیبات موجود با غلظت یکسان یا بیشتر از ۵۰ بار از حدهای تشخیص مربوطه نباید بیش تر از ۵٪ باشد. افزایش استاندارد و رقیق سازی زمینه برای تشخیص مزاحمت های احتمالی و بهبود کیفی و کمی اندازه گیری ها باید انجام شود.

۸-۶ شناسایی ترکیبات، ترکیبات گوگرد و هیدروکربن ها به وسیله زمان های بازداری آن ها در طول کالیبراسیون شناسایی می شوند. کربن و گوگرد تعیین شده در هر ترکیب برای تایید شناسایی بر اساس نسبت کربن/ گوگرد استفاده می شود. مقدار کربن و هیدروژن در طول موج های ۴۹۸ nm و ۴۸۶ nm در عملیات های جداگانه را می توان برای تایید بیشتر شناسایی هیدروکربن های آروماتیک و سایر هیدروکربن های غیراشباع بر اساس نسبت کربن/ هیدروژن به کار برد. همه ترکیبات بدون استانداردهای تطبیق به عنوان مجهول شناسایی می شوند. گروه های هیدروکربنی با استفاده از نرمال آلکان ها به عنوان مرجع بر اساس تعداد

1- Tedlar

کربن طبقه‌بندی می‌شوند. یک گروه هیدروکربنی C_n-C_{n+1} از همه ترکیبات شسته شده بین پیک‌های nC_n و nC_{n+1} شامل nC_n و nC_{n+1} تشکیل شده است.

۹ محاسبات

سطح زیر پیک کروماتوگرافی هر ترکیب را تعیین کرده و با استفاده از ضریب پاسخ (رابطه ۲) به دست آمده از عملیات کالیبراسیون برای محاسبه مقدار ترکیبات هیدروکربنی یا گوگردار موجود اصلاح شده برای فشار تزریق استفاده کنید. مقدار هر یک از ترکیبات مجهول را با استفاده از ضریب پاسخ نزدیکترین ترکیب کالیبراسیون مجاور محاسبه کنید و به صورت مقدار گوگرد یا کربن با استفاده از رابطه ۳ گزارش کنید.

$$C_n = (A_n \times P_o / P_n) \times F_n / L_n \quad (۳)$$

که در آن:

C_n غلظت ترکیب یا گروه ترکیب در گاز نمونه بر پایه مول یا حجم (بر حسب قسمت در میلیون حجمی)؛

A_n سطح زیر پیک اندازه‌گیری شده ترکیب یا گروه ترکیب؛

F_n ضریب پاسخ ترکیب یا یک ترکیب مجاور بر اساس آشکارسازی گوگرد یا کربن بر حسب (واحد سطح / قسمت در میلیون حجمی)؛

P_o فشار محیط آزمایشگاه؛

P_n فشار نمونه‌برداری؛

L_n تعداد مول‌های گوگرد یا کربن در ترکیب؛

L_n برای تمام ترکیبات گوگرد مجهول گزارش شده مانند ترکیبات مونو گوگرد ۱ در نظر گرفته شود؛

L_n تعداد کربن (x) برای گروه هیدروکربن C_x-C_{x+1} گزارش شده به عنوان C_x .

۲-۹ مقدار گوگرد کل را می‌توان با استفاده از مجموع مقادیر گوگرد موجود در همه گونه‌های گوگرد از رابطه ۴ محاسبه کرد.

$$S_{total} = \sum (L_n \times C_n) \quad (۴)$$

که در آن:

C_n غلظت ترکیب گوگرد بر پایه مول یا حجم (بر حسب قسمت در میلیون حجمی)؛

L_n تعداد مول‌های گوگرد در ترکیب.

۳-۹ مقدار کربن کل پروپان و ترکیبات سنگین‌تر در نمونه را می‌توان با استفاده از مجموع مقادیر کربن موجود در همه گونه‌های کربن از رابطه ۵ محاسبه کرد.

$$C_{total} = \sum (L_n \times C_n) \quad (۵)$$

که در آن:

C_n غلظت ترکیب کربن بر پایه مول یا حجم (بر حسب قسمت در میلیون حجمی)؛

L_n تعداد مول‌های کربن در ترکیب.

۴-۹ تبدیل واحد،

$$C_n (mg/m^3) = C_n (ppmv) \times \text{حجم مولی در لیتر/جرم مولکولی نسبی ترکیب} \quad (۶)$$

$$S_{total} (mg/m^3) = S_{total} (ppmv) \times \text{حجم مولی در لیتر/جرم مولکولی نسبی ترکیب} \quad (۷)$$

$$C_{total} (mg/m^3) = C_{total} (ppmv) \times \text{حجم مولی در لیتر/جرم مولکولی نسبی ترکیب} \quad (۸)$$

۱۰ دقت و انحراف

۱-۱۰ دقت، این استاندارد هنوز تحت مطالعات بین‌آزمایشگاهی است و داده‌های دقت برای این استاندارد موجود نیست. دقت این روش آزمون بر اساس استاندارد گوگرد مخلوط متان شامل DMS، COS و THT که در طول دوره آزمون پایدارند و یک استاندارد گاز طبیعی شامل آلکان‌ها از C₁-C₆ و بنزن تعیین می‌شود. بررسی‌های آماری نتایج آزمون آزمایشگاهی در زیر ارائه شده است:

۱-۱-۱۰ تکرارپذیری (آزمون گر و وسایل یکسان)، اختلاف بین نتایج آزمون متوالی توسط یک آزمون‌گر با وسایل یکسان تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون یکسان در مدت زمان طولانی و در شرایط عملیاتی صحیح و معمول روش آزمون فقط در یک مورد از ۲۰ مورد از مقادیر موجود در جدول ۲ بیشتر شد.

جدول ۲- مقادیر تکرارپذیری

تکرارپذیری	مقدار (قسمت در میلیون حجمی)	ترکیب
±۰٫۲۳	۳٫۰۰	COS
±۰٫۳۰	۴٫۰۰	DMS
±۰٫۲۹	۶٫۰۰	THT
±۳۸	۱۰۰۰	نرمال پنتان
±۳۶	۵۳۰	نرمال هگزان
±۵۳	۵۳۰	بنزن

۲-۱-۱۰ تجدیدپذیری (آزمون‌گرها، وسایل و آزمایشگاه‌های متفاوت)، داده‌های تجدیدپذیری هیدروکربن‌ها در حال حاضر در دسترس نیستند. از آنجایی که نمونه‌های مرجع گوگرد پایدار در یک دوره زمانی طولانی آزمون که برای این اندازه‌گیری موردنیاز هستند در حال حاضر در دسترس نیست، تجدیدپذیری را نمی‌توان تعیین کرد.

۲-۱۰ انحراف، انحراف اندازه‌گیری هیدروکربن هنوز تعیین نشده است. از آنجایی که هیچ ماده مرجع تایید شده‌ای برای تعیین انحراف اندازه‌گیری گوگرد وجود ندارد، بنابراین انحراف را نمی‌توان برای گوگرد بیان کرد.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

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

۲-۱۱ هر گونه مورد غیرمعمول مشاهده شده در حین اندازه‌گیری؛

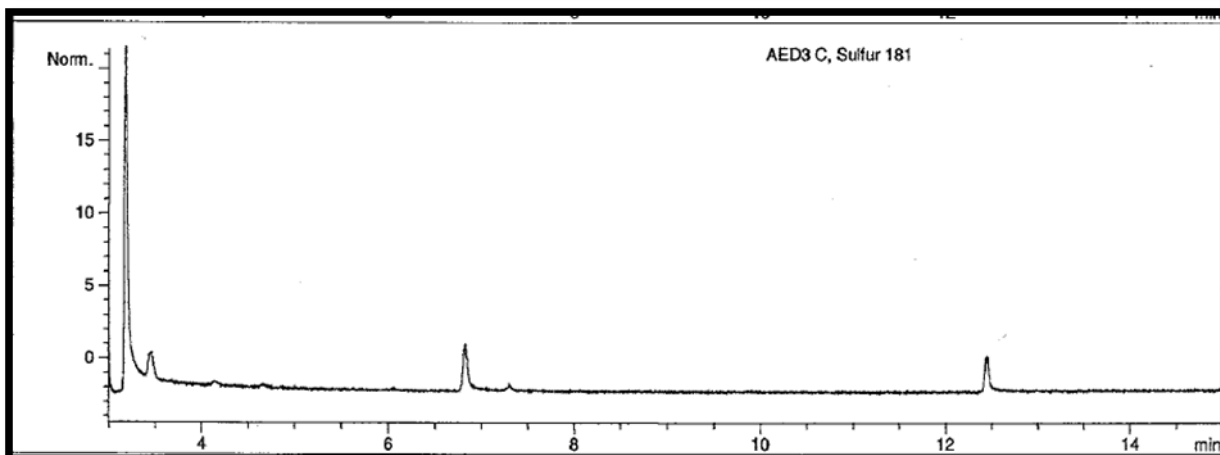
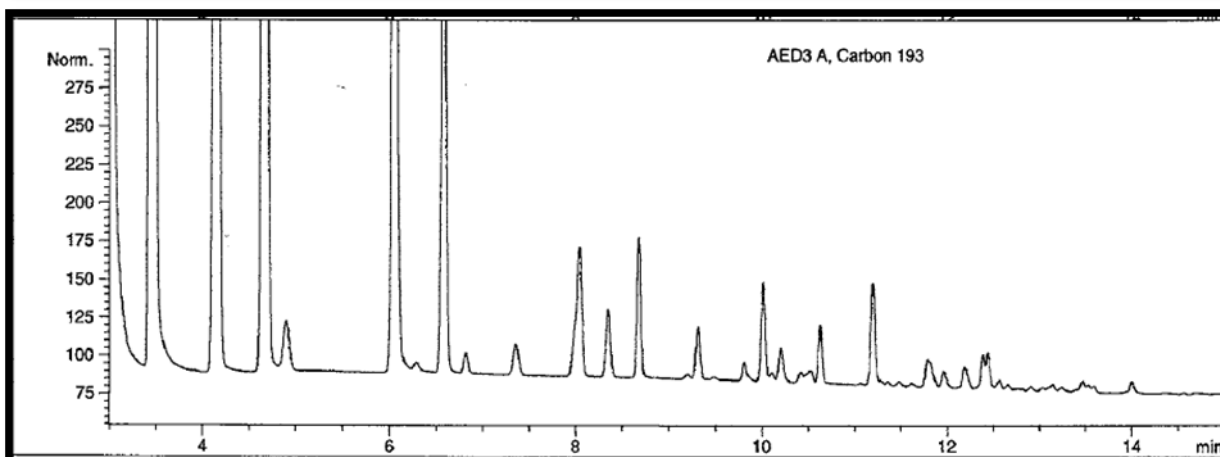
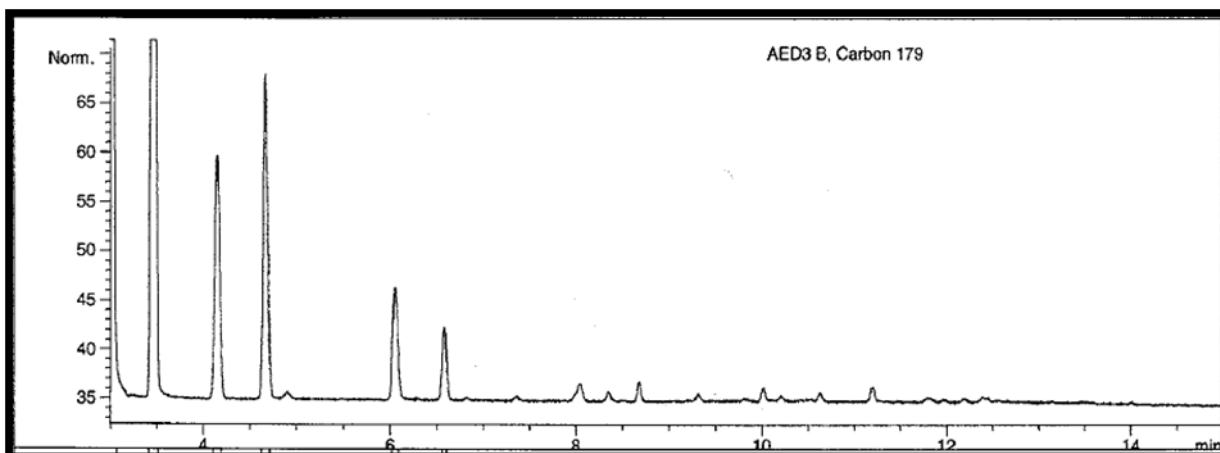
۳-۱۱ غلظت و شناسایی هر ترکیب گوگرد، ترکیبات آروماتیک و هیدروکربنی C₅-C₆ (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) و گروه‌های C₆ به‌علاوه هیدروکربن، از C_n-C_{n+1} قبیل C₆-C₇، C₇-C₈، C₈-C₉ و C₉-C₁₀ و غیره، بر حسب قسمت در میلیون حجمی؛

۴-۱۱ مجموع ترکیبات گوگرد کل با تقریب قسمت در میلیون حجمی یا mg/m³ به عنوان گوگرد کل؛

۵-۱۱ هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ملی بیان نشده یا به طور اختیاری در نظر گرفته می‌شود؛

۶-۱۱ نام و نام خانوادگی آزمون‌گر؛

۷-۱۱ تاریخ انجام آزمون.



شکل ۱- کروماتوگرام‌های (S-181.C-193, C-179) از یک مخلوط گاز طبیعی حاوی H_2S , COS, DMS و THT

جدول ۳- زمان‌های بازداری ترکیبات گوگردار و هیدوکربنی متفاوت

ترکیب	زمان بازداری (دقیقه)	ترکیب	زمان بازداری (دقیقه)	ترکیب	زمان بازداری (دقیقه)
n-Octane	۱۲,۶۶	IprSH	۷,۶۰	H ₂ S	۳,۲۳
THT	۱۲,۸۱	2-Methylpentane	۸,۰۳	COS	۳,۴۳
Ethylbenzene	۱۳,۴۳	TBM	۸,۴۳	Propane	۳,۵۰
MEDS	۱۳,۵۵	NPrSH	۸,۶۳	<i>i</i> -Butane	۴,۰۴
m,p-Xylenes	۱۳,۶۶	n-Hexane	۸,۷۵	<i>n</i> -Butane	۴,۵۳
o-Xylene	۱۴,۲۹	MES	۸,۸۷	MeSH	۴,۶۷
n-Nonane	۱۴,۴۲	Thiophene	۹,۰۰	2,2- Dimethylpropane	۴,۷۲
n-Decane	۱۵,۹۸	Benzene	۱۰,۰۶	<i>i</i> -Pentane	۵,۹۲
n-Undecane	۱۷,۴۰	Cyclohexane	۱۰,۲۲	EtSH	۶,۳۰
n-Dodecane	۱۸,۷۳	DES	۱۰,۴۵	<i>n</i> -Pentane	۶,۴۷
n-Tridecane	۲۰,۰۳	n-Heptane	۱۰,۸۵	DMS	۶,۷۷
n-Tetradecane	۲۱,۲۳	DMDS	۱۱,۴۵	CS ₂	۷,۲۳
n-Pentadecane	۲۲,۶۷	Toluene	۱۱,۷۶	2,2-Dimethylbutane	۷,۲۷