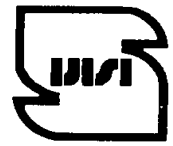




جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۶۵۵

چاپ اول

۱۳۹۴

INSO

20655

1st.Edition

2016

اندازه‌گیری اولفین‌های کل در سوخت‌های
موتور جرقه‌ای - احتراقی به روش
کروماتوگرافی گازی چند بعدی

**Determination of total olefins in spark-
ignition engine fuels by multidimensional
gas chromatography**

ICS:71.040.50, 75.160.20

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 اولفین‌های کل در سوخت‌های موتور جرقه‌ای - احتراقی به روش کروماتوگرافی گازی

چند بعدی»

رئیس:

حموله، طوبی
(دکترای شیمی)

سمت و / یا نمایندگی

هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت اهواز

دبیر:

چرم‌زاده، مهرناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش جندی
شاپور

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

احمدی، هدی
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

کارشناس سرویس‌های صنعتی و استاندارد
محصولات شرکت ملی پخش فرآورده‌های
نفی منطقه اهواز

جابری‌راد، مینا
(فوق لیسانس شیمی پلیمر)

کارشناس آزمایشگاه شیمی دانشگاه صنعت
نفت

جولاباف، الهام
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

دارابی، میثم
(لیسانس فیزیک)

کارشناس دانشگاه آزاد

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

دریابر، افسانه
(فوق لیسانس شیمی)

سرپرست سرویس و مدیر فنی آزمایشگاه
پتروشیمی شهید تندگویان

رضایی‌نژاد، رامش
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس ارشد مرکز تحقیقات دانشگاه
صنعت نفت

دوستی‌خواه، سمیرا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش جندی
شاپور

سلیمانی، مهدی
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

کارشناس شرکت نفت اهواز

گیلاسی، فهیمه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

مکوندی، علی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس آزمایشگاه شیمیایی نفت مسجد
سلیمان - اداره شیمیایی شرکت ملی مناطق
نفتخیز جنوب

مهرمولایی فاطمه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول آزمون
۳	۵ مزاحمت‌ها
۴	۶ وسایل
۶	۷ مواد و/یا واکنشگرها
۹	۸ آماده‌سازی و نصب دستگاه
۱۲	۹ روش انجام آزمون
۱۵	۱۰ کالیبراسیون
۱۶	۱۱ محاسبات
۱۷	۱۲ دقت و انحراف
۱۸	۱۳ گزارش آزمون

پیش‌گفتار

استاندارد " اندازه‌گیری اولفین‌های کل در سوخت‌های موتور جرقه‌ای- احتراقی به روش کروماتوگرافی گازی چند بعدی " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت کیمیا کنکاش جندی‌شاپور تهیه و تدوین شده است و در شصت و نهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۱۳۹۴/۱۱/۱۷ 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 6296: 2013, Standard Test Method for Total Olefins in Spark-ignition Engine Fuels by Multidimensional Gas Chromatography

اندازه‌گیری اولفین‌های کل در سوخت‌های موتور جرقه‌ای - احتراقی به روش کروماتوگرافی گازی چند بعدی

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، ارائه روش اندازه‌گیری کمی اولفین‌های کل در گستره C₄ تا C₁₀ موجود در سوخت‌های موتور جرقه‌ای- احتراقی یا برش‌های هیدروکربنی^۱ مربوطه، از قبیل نفتاها و نفتاهای شکسته شده^۲ می‌باشد. با استفاده از این روش آزمون، غلظت‌های اولفین در محدوده ۰٫۲ تا ۵٫۰ درصد حجمی مایع یا درصد جرمی یا هر دو می‌توانند به‌طور مستقیم در نمونه دریافتی اندازه‌گیری شوند، درحالی‌که اولفین‌ها در نمونه‌های حاوی غلظت‌های بالاتر بعد از رقیق‌سازی نمونه مناسب، پیش از تجزیه اندازه‌گیری می‌شوند.

این استاندارد برای نمونه‌های حاوی الکل و اتر کاربرد دارد، گرچه نمونه‌های حاوی مقادیر بیش‌تر از ۱۵٪ الکل باید رقیق شوند. نمونه‌های حاوی مقادیر بیش‌تر از ۵٫۰٪ اتر نیز باید قبل از تجزیه تا مقدار ۵٫۰٪ یا کم‌تر رقیق شوند. در صورت وجود اتیل- ترشیو- بوتیل اتر، تنها اولفین‌ها در محدوده C₄ تا C₉ را می‌توان با این روش تعیین کرد.

این استاندارد برای تعیین ترکیبات اولفین مجزا، کاربرد ندارد.

این استاندارد برای تعیین اولفین‌ها با تعداد کربن بیش‌تر از C₁₀ کاربرد ندارد.

یادآوری- دقت، فقط در نمونه‌های حاوی متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) و اتانول، تعیین شد.

اندازه‌گیری کمی اولفین‌های موجود در سوخت‌های موتور جرقه‌ای- احتراقی لازم است مطابق با مقررات دولتی باشد.

آگاهی از مقدار اولفین کل وسیله‌ای برای پایش کارایی فرآیندهای شکست مولکولی کاتالیستی فراهم می‌کند.

این استاندارد در مقایسه با استاندارد ASTM D 1319 دقت بیش‌تری برای اندازه‌گیری مقدار اولفین ارائه می‌کند. این استاندارد همچنین اطلاعات را در زمان بسیار کوتاه‌تر، حدود ۲۰ دقیقه در نتیجه کالیبراسیون و اتوماسیون بیشینه برای کاهش کار آزمون‌گر ارائه می‌دهد.

این استاندارد برای سوخت‌های E85 یا M85 که به‌ترتیب شامل ۸۵٪ اتانول و متانول هستند، 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 می‌شود.

1- Hydrocarbon streams

2 - Cracked naphthas

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 ۹۳۶۱، فرآورده‌های نفتی- شناسایی و اندازه‌گیری MTBE، ETBE، TAME، DIPE، ترشیو آمیل الکل و الکل‌های C₁ تا C₄ در بنزین به روش کروماتوگرافی گازی (GC)

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱، آماده‌سازی مخلوط‌های مایع برای استفاده به عنوان استانداردهای تجزیه‌ای- آیین کار

2-3 ASTM D 1319¹, Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption

2-4 ASTM D 4052, Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2-5 ASTM D 5599, Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود.

۱-۳

تله

وسيله‌ای است که برای بازداري انتخابی قسمت‌های ویژه (ترکیبات هیدروکربن‌دار یا اکسیژن‌دار مجزا یا گروهی) نمونه آزمون و برای آزادسازی ترکیبات بازداري شده با افزایش دمای تله به کار می‌رود.

۲-۳

اختصارات

۱-۲-۳

ETBE^۱، اتیل-ترشیو-بوتیل اتر

۲-۲-۳

MTBE^۲، متیل-ترشیو-بوتیل اتر

۴ اصول آزمون

یک حجم ۰/۲ ml تجزید پذیر از نمونه نماینده یا حجم رقیق‌سازی شده آن، به یک سیستم کروماتوگرافی

۱ - استاندارد ملی ایران شماره ۸۴۰۳، فرآورده‌های نفتی مایع- اندازه‌گیری انواع هیدروکربن- روش جذب سطحی شناساگر فلوئورسانس کننده- روش آزمون، جهت بهره‌برداری موجود است.

2- Ethyl- tert- butylether
3- Methyl- tert- butylether

گازی کنترل شده توسط کامپیوتر متشکل از یک سری ستون‌ها، تله‌ها و شیرهای تعویض قادر به عملیات در دماهای متفاوت وارد می‌شوند. شیرها در زمان‌های از پیش تعیین شده‌ای برای تقسیمات مستقیم نمونه به ستون‌ها و تله‌های مناسب راه‌اندازی می‌شوند. اولین نمونه از میان یک ستون قطبی عبور داده می‌شود، هیدروکربن‌ها با تعداد کربن بالاتر از C_{12+} ، تمام ترکیبات آروماتیک، اولفین‌ها با تعداد کربن بالاتر از C_{11+} و برخی از الکل‌ها که همه آن‌ها متعاقبا به سمت خروجی، شویس برگشتی^۱ شده، نگه داشته می‌شوند. اجزا که شامل C_{11} و هیدروکربن‌های اشباع با نقطه جوش کم‌تر و نیز دکن‌ها و اولفین‌ها با نقطه جوش کم‌تر است، از ستون قطبی شویس شده و به یک تله اتر/الکل وارد می‌شوند که در آن اترها و الکل‌ها به‌طور انتخاب‌پذیر بازداری می‌شوند و همچنین متعاقبا شویس برگشتی می‌شوند. اجزا که متشکل از C_{11} و هیدروکربن‌های اشباع با نقطه جوش کم‌تر و اولفین‌ها است از تله اتر/الکل شویس می‌شوند و وارد یک تله اولفین می‌شوند. اولفین‌ها به‌طور انتخاب‌پذیر بازداری شده در حالی که هیدروکربن‌های اشباع شویس می‌شوند و از میان ستون غیرقطبی عبور می‌کنند و به‌وسیله آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID)^۲ آشکارسازی می‌شوند. هنگامی که هیدروکربن‌های اشباع به‌طور کامل به آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای شویس می‌شوند، گرمخانه ستون غیرقطبی خنک شده و اولفین‌ها که روی تله اولفین بازداری شده‌اند به‌وسیله حرارت واجذب می‌شوند. اولفین‌های واجذب شده وارد ستون غیرقطبی با برنامه‌ریزی دمایی شده و شویس می‌شوند، تا اولفین‌ها از طریق نقطه جوش جدا شده و به‌وسیله آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای آشکارسازی شوند.

یادآوری - جداسازی اولفین‌ها از طریق نقطه جوش برای محاسبه درصد حجمی اولفین‌ها ضروری است، زیرا چگالی اولفین‌ها با نقطه جوش کم با اولفین‌ها با نقطه جوش زیاد اختلاف دارد، بنابراین تصحیح چگالی باید انجام شود. سنجش کمی سطوح زیر پیک اولفین آشکارسازی شده، با استفاده از یک استاندارد خارجی به دنبال کاربرد ضرایب پاسخ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای، درصد حجمی، درصد جرمی یا هر دو را ارائه می‌دهد. سنجش کمی همچنین جبران خط مبنا، رقیق‌سازی نمونه و تصحیحات چگالی را در نظر می‌گیرد.

۵ مزاحمت‌ها

۱-۵ برخی از انواع ترکیبات حاوی گوگرد به‌طور برگشت‌ناپذیر در تله‌های اولفین و ترکیبات اکسیژن‌دار جذب می‌شوند که نهایتا ظرفیت تله را کاهش می‌دهند. با این وجود، انواع سوخت‌های موتور جرقه‌ای - احتراقی، بدون کاهش قابل توجه عملکرد این تله‌ها تجزیه شده است.

۲-۵ رنگ‌های تجاری استفاده شده برای تمایز بین درجات و انواع سوخت‌های موتور جرقه‌ای - احتراقی در این روش آزمون، ایجاد مزاحمت نمی‌کند.

۳-۵ افزودنی‌های شوینده تجاری استفاده شده در سوخت‌های موتور جرقه‌ای - احتراقی در این روش آزمون ایجاد مزاحمت نمی‌کند.

1 - Backflushed

2- Flame Ionization detector

۴-۵ آب حل شده در سوخت‌های موتور جرقه‌ای- احتراقی در این روش آزمون ایجاد مزاحمت نمی‌کند. آب آزاد باید با استفاده از سدیم سولفات بدون آب یا سایر عوامل خشک‌کننده حذف شود تا تزریق حجم‌های نمونه به‌درستی انجام شود.

۶ وسایل

۱-۶ سیستم کامل مورد استفاده برای به‌دست آوردن داده‌های دقت از یک کروماتوگراف گازی کنترل شده توسط کامپیوتر، تزریق کننده نمونه خودکار، نرم‌افزار کامپیوتر و تجهیزات سخت‌افزاری خاص تشکیل شده است. این تجهیزات شامل ستون‌ها، تله‌ها و شیرهایی است که در ادامه و در بند ۷ شرح داده شده است. در شکل ۱، نمونه‌ای از نمودار جریان و پیکربندی اجزا نشان داده شده است. سایر پیکربندی‌ها، ترکیبات یا شرایط ممکن است مورد استفاده قرار گیرند به‌شرطی که، قادر به جداسازی اولفین‌ها و ارائه دقتی معادل یا بهتر از داده‌های دقت نشان داده شده در جدول باشند.

۲-۶ کروماتوگراف گازی، ستون دوتایی، با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی در محدوده C تا 60 تا C با سرعت حدود 20 C/min ، مجهز به ورودی‌های نمونه با قابلیت تبخیر بسیار سریع، یک آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای منفرد، کنترل کننده جریان موردنیاز و کنترل کامپیوتر باشد.

۳-۶ سیستم ورود نمونه، دستی یا خودکار، با قابلیت تزریق یک حجم تزریق تجدید پذیر 0.2 μl از مایع. به استثنای استفاده از تزریق تقسیمی یا پاکسازی گاز حامل درپوش غشایی ورودی کل نمونه تزریق شده باید به سیستم کروماتوگرافی وارد شود. استفاده از یک تزریق کننده خودکار توصیه می‌شود، اما اختیاری است. داده‌های دقت با استفاده از یک تزریق کننده نمونه خودکار به‌دست آمده‌اند.

۴-۶ کنترل کننده‌های فشار و جریان گاز، با دقت کافی برای ارائه جریان و فشار تجدیدپذیر هلیوم به سیستم کروماتوگرافی، هیدروژن و هوا برای آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای. جریان هوا را برای خنک‌سازی سریع ترکیبات سیستم ویژه و همچنین در صورت نیاز برای عملکرد شیر خودکار کنترل کنید.

۵-۶ سیستم اکتساب داده الکترونیکی، باید دارای حداقل مشخصات زیر باشد (یادآوری را ببینید):

۱-۵-۶ دارای ظرفیت 150 پیک در هر تجزیه

۲-۵-۶ محاسبه استاندارد خارجی پیک‌های انتخاب شده با ضرایب پاسخ و تصحیح زمینه

۳-۵-۶ قابلیت عدم پذیرش اسپایک و نویز

۴-۵-۶ سرعت نمونه‌برداری برای پیک‌های سریع (کم‌تر از 40 ثانیه) بیشتر از 5 Hz برای به‌دست آوردن 20 نقطه پیک)

یادآوری- نرم‌افزار عرضه شده استاندارد نوعا مناسب است.

۶-۶ خالص کننده گاز، برای حذف رطوبت و اکسیژن از هلیوم، رطوبت و هیدروکربن‌ها از هیدروژن، رطوبت و هیدروکربن‌ها از هوا

۷-۶ ترازوی تجزیه‌ای، با قابلیت توزین ۰.۰۰۰۱ g

۸-۶ ظروف شیشه‌ای،

۱-۸-۶ ویال، نمونه‌بردار خودکار، دارای درپوش و شامل یک محکم‌کننده درپوش^۱ (هنگام استفاده از نمونه‌بردار خودکار اختیاری توصیه شده موردنیاز است)

۲-۸-۶ پی‌پت، پاستور، یک بار مصرف، حباب‌دار

۳-۸-۶ پی‌پت، حجم‌سنجی، درجه‌بندی شده با فواصل ۰.۱ ml، با ظرفیت ۱ ml و ۲ ml

۴-۸-۶ پی‌پت، حجم کل، با ظرفیت‌های ۱ ml، ۳ ml، ۵ ml، ۱۰ ml، ۲۰ ml، ۲۵ ml

۹-۶ درپوش‌های غشایی، از جنس پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE)^۲ برای تزریق

۱۰-۶ کنترل‌کننده‌های دمای اجزای تشکیل دهنده سیستم، با قابلیت کنترل دمای مستقل دو ستون، دو تله، شیرهای تعویض ستون و خطوط نمونه موردنیاز هستند. تمام اجزای تشکیل دهنده سیستم که در تماس با نمونه هستند باید تا دمایی که از تراکم هر ترکیب نمونه جلوگیری کند حرارت داده شود. اجزای تشکیل دهنده سیستم و دمای عملیات آن‌ها در جدول ۱ فهرست شده‌اند (یادآوری را ببینید). برخی از ترکیبات نیاز به عملکرد هم‌دما، برخی نیاز به گرمایش و سرمایش سریع دارند در حالی که ترکیبات دیگر نیاز به برنامه‌ریزی دمایی تجدیدپذیر دارد. دماهای نشان داده شده، نوعی هستند، گرچه سیستم‌های کنترل استفاده شده باید قابلیت عملکرد در دمای $\pm 20^{\circ}\text{C}$ برای اصلاح سیستم‌های ویژه داشته باشند. کنترل دما ممکن است به هر وسیله‌ای مطابق الزامات جدول ۱ انجام شود.

یادآوری - اجزای تشکیل دهنده سیستم و دماهای ویژه فهرست شده در جدول ۱ و بند ۷ برای تجزیه‌گر استفاده شده، جهت به‌دست آوردن داده‌های دقت مشخص شده‌اند. سایر ستون‌ها و تله‌ها که می‌توانند جداسازی موردنیاز را به‌طور مناسب انجام دهند نیز مناسب هستند، اما ممکن است به دماهای متفاوتی نیاز داشته باشند.

جدول ۱- گستره‌های کنترل دمای اجزای تشکیل دهنده سیستم

ترکیب	گستره دمای عملکرد نوعی، °C	حداقل و حداکثر زمان گرمایش	حداقل و حداکثر زمان سرمایش
ستون قطبی	۶۰ تا ۱۶۰	دمایی	
ستون غیرقطبی	۶۰ تا ۱۶۰	برنامه‌ریزی شده، با سرعت حدود $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
تله اتر/الکل	۱۲۰ تا ۲۸۰	۱	۵
تله اولفین	۱۵۵ تا ۲۸۰	۱	۵
شیرهای تعویض ستون	۱۰۰	هم‌دما	
خطوط نمونه	۱۰۰	هم‌دما	

1 - Cap crimper

2- Polytetrafluoroethylene

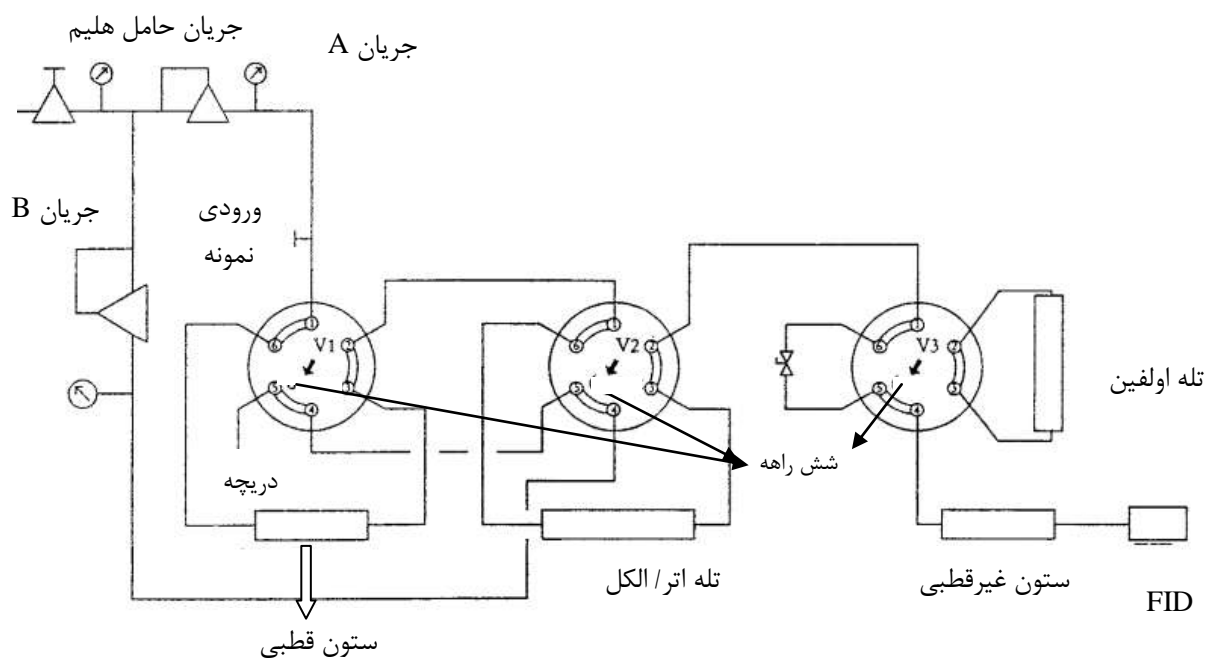
۱۱-۶ شیرها، ستون و تعویض تله، شیرهای دوار ۶ راهه خودکار توصیه می‌شوند. شیرها باید برای استفاده از کروماتوگرافی گازی در نظر گرفته شوند و الزامات زیر را برآورده کنند:

۱-۱۱-۶ شیرها باید قادر به عملیات پیوسته در دماهای عملیات باشند که از تراکم نمونه جلوگیری کند.
 ۲-۱۱-۶ شیرها باید از موادی ساخته شده باشد که تحت شرایط تجزیه با نمونه واکنش ناپذیر باشند. فولاد زنگ نزن برای ساخت شیرها مناسب می‌باشد.

۳-۱۱-۶ شیرها باید حجم داخلی کوچکی داشته باشند اما محدودیت اندکی برای جریان گاز حامل تحت شرایط تجزیه ایجاد کنند.

۱۲-۶ شیر، برای کنترل هوای تحت فشار به منظور خنک‌سازی تله اتر/الکل و اولفین، شیرهای خودکار سه راهه توصیه می‌شوند.

یادآوری - شیرهای جدید، لوله‌ها، ستون‌ها، تله‌ها و سایر موادی که در تماس با نمونه یا گازها هستند، ممکن است قبل از عملیات مطابق دستور العمل سازنده به تثبیت شرایط نیاز داشته باشند.



شکل ۱- طرحی از جریان نوعی و پیکربندی اجزا

۷ مواد و / یا واکنشگرها

۱-۷ هوا، متراکم شده، (با غلظت کم‌تر از 10 mg/kg از هر یک از هیدروکربن‌های کل و آب) هشدار - گازهای متراکم تحت فشار بالا موجب احتراق می‌شوند.

۲-۷ هلیم، با خلوص 99.999% و حداکثر 0.1 mg/kg آب هشدار - گاز فشرده شده تحت فشار بالا بوده که مستعد احتراق است.

۳-۷ هیدروژن، با خلوص 99.999% و حداکثر 0.1 mg/kg آب

هشدار- گاز هیدروژن تحت فشار بالا بسیار آتش گیر است.

۴-۷ ۴،۲،۲-تری متیل پنتان(ایزواکتان)، با خلوص % ۹۹/۹۹

هشدار- ایزواکتان آتش گیر و در صورت استنشاق مضر است.

۵-۷ ستون‌ها و تله‌ها(اجزای تشکیل‌دهنده سیستم)، در این استاندارد استفاده از دو ستون کروماتوگرافی و دو تله موردنیاز است(یادآوری بند ۶-۱۰ را ببینید). دمای هر یک از اجزای تشکیل دهنده سیستم به صورت مستقل مطابق بند ۶-۱۰ و جدول ۱ کنترل می‌شود. برای قراردادن اجزای سازنده سیستم به شکل ۱ مراجعه شود. فهرست زیر، ستون‌ها و تله‌هایی که برای اندازه‌گیری مناسب، استفاده می‌شوند را شرح می‌دهد.

۱-۵-۷ ستون قطبی، این ستون باید در دمای 160°C همه ترکیبات آروماتیک موجود در نمونه را نگه دارد و تمام ترکیبات غیر آروماتیک با نقطه جوش پایین‌تر از 200°C که شامل دکن‌ها و اولفین‌های با نقطه جوش پایین‌تر هستند را، حدود دو دقیقه بعد از تزریق نمونه بشوید.

۱-۱-۵-۷ این ستون باید تمام ترکیبات آروماتیک و سایر ترکیبات بازدارنده از بند ۷-۵-۱ را در حدود ۸ دقیقه از زمان شویش برگشتی بشوید.

۲-۵-۷ تله اتر/ الکل، در دمای 140°C این تله باید الکل‌ها و اترها را بازدارنده کرده و تمام ترکیبات بدون اکسیژن با نقطه جوش پایین‌تر از 200°C را در حدود $4/5$ دقیقه تا $5/0$ دقیقه پس از تزریق نمونه بشوید.

۱-۲-۵-۷ این تله باید تمام ترکیبات باقی‌مانده را در دمای 280°C بشوید.

۳-۵-۷ تله اولفین، در گستره دمایی 140°C تا 165°C ، این تله باید به‌طور کمی تمام اولفین‌ها در محدوده C_4 تا C_{10} را به مدت حداقل ۱۰ دقیقه پس از تزریق نمونه بازدارنده کند در حالی که تمام ترکیبات غیراولفینی با نقطه جوش پایین‌تر از 200°C را بشوید.

۱-۳-۵-۷ این تله باید به‌طور کمی تمام اولفین‌های به‌دام افتاده را در دمای 280°C بشوید.

۴-۵-۷ ستون غیرقطبی، در دمای 160°C ، این ستون باید پارافین‌ها و نفتن‌ها را از میان ترکیبات C_{11} در حدود ۲ دقیقه بشوید.

۱-۴-۵-۷ این ستون باید اولفین‌های C_4 تا C_{10} را بر حسب تعداد کربن با برنامه‌ریزی دمایی از 60°C تا 160°C با سرعت تقریبی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ جداسازی کند.

۶-۷ مخلوط‌های تنظیم، دو مخلوط سنتزی کیفی شامل ایزواکتان و اترها برای تصدیق تمام اجزای تشکیل دهنده دستگاه، دماها و کاهش زمان‌های مناسب برای انجام تجزیه دقیق و برای کمک به تنظیمات عملیاتی مانند زمان ماند در ستون‌ها و تله‌ها موردنیاز هستند. ترکیب این مخلوط‌ها و غلظت‌های تقریبی جزء سازنده در جدول ۲ نشان داده شده است. مخلوط‌ها را می‌توان خریداری کرده یا مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱ تهیه کرد هشدار- این مخلوط‌ها آتش گیر هستند و در صورت استنشاق مضر می‌باشند.

جدول ۲- ترکیب مخلوطها

شماره مخلوط	ترکیب	غلظت‌های تقریبی درصد جرمی
۱	متیل- ترشیو- بوتیل اتر (MTBE) ایزواکتان	۵ ۹۵
۲	اتیل- ترشیو- بوتیل اتر (ETBE) ایزواکتان	۵ ۹۵

۷-۷ استانداردهای کالیبراسیون، مخلوطهای سنتزی کمی هیدروکربن‌های خالص و اترها برای تصدیق جداسازی اجزای سازنده مورد نیازی که قرار است حاصل شود، برای تعیین زمان بازداری اولفین‌ها از طریق تعداد کربن و برای تعیین ضریب پاسخ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای برای اولفین‌ها، مورد نیاز هستند. مثال‌هایی از دو مخلوط شامل چگالی‌های اجزای سازنده مجزا در جدول‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. استاندارد کالیبراسیون ۱ برای تمام نمونه‌ها به جز آن‌هایی که شامل ETBE هستند و استاندارد کالیبراسیون ۲ برای نمونه‌های حاوی ETBE به کار می‌رود. در صورت مجهول بودن ترکیب اجزای اکسیژن‌دار نمونه‌ها، می‌توان از استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۶۱ و استاندارد ASTM D 5599 یا روش‌های آزمون دیگر برای اندازه‌گیری آن‌ها استفاده کرد. مخلوطها را می‌توان خریداری کرد یا مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۴۵۱ تهیه کرد. سطوح غلظتی واقعی، اهمیت زیادی ندارند، اما باید به‌درستی معلوم شوند. چگالی استاندارد کالیبراسیون را با استفاده از استاندارد ASTM D 4052 یا روش‌های آزمون دیگر تعیین کنید. هشدار- مخلوطهای سنتزی کمی هیدروکربن‌های خالص و اترها آتش‌گیر هستند و در صورت استنشاق مضر می‌باشند.

۸-۷ نمونه کنترل کیفیت، برای پایش معمول عملکرد سیستم کروماتوگرافی و تصدیق غلظت‌های گزارش شده در محدوده دقت روش آزمون، استفاده می‌شوند. یک نمونه یا نمونه‌هایی که ترکیب مشابه با نمونه‌های نوعی تجزیه شده دارند، ممکن است به‌عنوان نمونه‌های کنترل کیفیت (QC) انتخاب شوند. هنگامی که نمونه‌های مورد تجزیه حاوی اولفین‌های C₄ و C₅ باشند، نمونه‌های QC نیز باید حاوی این ترکیبات برای پایش ظرفیت تله اولفین باشند. هر نمونه QC باید حجم کافی برای تامین یک منبع فراوان برای دوره استفاده مورد نظر را داشته باشد و این حجم باید تحت شرایط نگهداری پیش‌بینی شده، همگن و پایدار باشد.

جدول ۳- استاندارد کالیبراسیون ۱ شامل MTBE

درصد حجمی	درصد جرمی	چگالی kg/l	ترکیب
۱٫۰۹	۱٫۰۰	۰٫۶۴۵۲	پنتن
۱٫۰۴	۱٫۰۰	۰٫۶۷۶۳	هگزن
۱٫۰۰	۱٫۰۰	۰٫۷۰۰۹	هپتن
۰٫۹۸	۱٫۰۰	۰٫۷۱۸۶	اکتن
۰٫۹۶	۱٫۰۰	۰٫۷۳۲۹	نونن
۰٫۹۴	۱٫۰۰	۰٫۷۴۴۰	دکن
۰٫۹۴	۱٫۰۰	۰٫۷۴۳۸	آندکان
۰٫۹۳	۱٫۰۰	۰٫۷۵۲۱	دودکان
۸۷٫۴۱	۸۷٫۰۰	۰٫۶۹۸۵	ایزواکتان
۴٫۷۱	۵٫۰۰	۰٫۷۴۵۱	اتیل ترشیو بوتیل اتر
۱۰۰٫۰۰	۱۰۰٫۰۰	کل	

جدول ۴- استاندارد کالیبراسیون ۲ شامل ETBE

درصد حجمی	درصد جرمی	چگالی، kg/l	ترکیب
۱٫۰۹	۱٫۰۰	۰٫۶۴۵۲	پنتن
۱٫۰۴	۱٫۰۰	۰٫۶۷۶۳	هگزن
۱٫۰۰	۱٫۰۰	۰٫۷۰۰۹	هپتن
۰٫۹۸	۱٫۰۰	۰٫۷۱۸۶	اکتن
۰٫۹۶	۱٫۰۰	۰٫۷۳۲۹	نونن
۰٫۹۴	۱٫۰۰	۰٫۷۴۴۰	دکن
۰٫۹۵	۱٫۰۰	۰٫۷۳۳۵	دکان
۰٫۹۴	۱٫۰۰	۰٫۷۴۳۸	آندکان
۰٫۹۳	۱٫۰۰	۰٫۷۵۲۱	دودکان
۸۶٫۴۵	۸۶٫۰۰	۰٫۶۹۸۵	ایزواکتان
۴٫۷۲	۵٫۰۰	۰٫۷۴۳۱	اتیل ترشیو بوتیل اتر
۱۰۰٫۰۰	۱۰۰٫۰۰	کل	

۸ آماده سازی و نصب دستگاه

۱-۸ سیستم تجزیه گر (کروماتوگراف گازی با اجزای تشکیل دهنده کنترل شده در دمای مستقل) را مطابق شکل ۱ یا با یک سیستم جریان معادل نصب کنید. چنانچه از سیستم تجاری استفاده شود، سیستم را نصب و راه اندازی کرده و آن را مطابق دستورالعمل سازنده، بهینه سازی کنید.

یادآوری - سیستم‌های تجاری، تمام پارامترهای از پیش تعیین شده را دارند و از طریق نرم‌افزار در دسترس هستند. سیستم‌های ساخته شده دیگر برای دستیابی به دقت و تفکیک مورد نیاز به آزمایش و بهینه‌سازی پارامترها نیاز دارند.

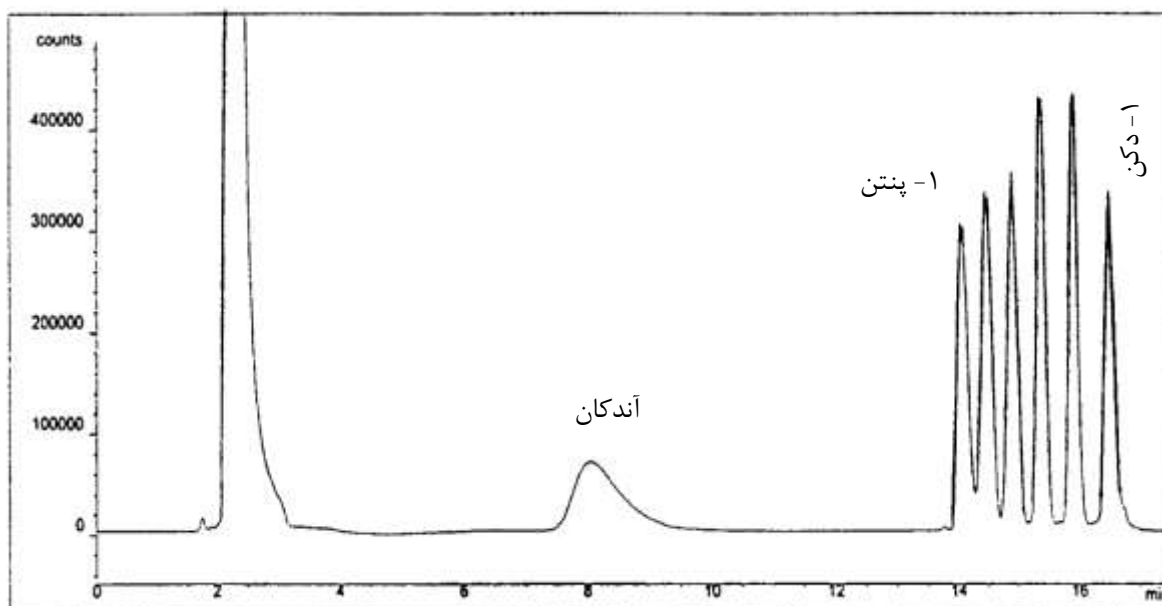
۸-۲ ناخالصی‌های موجود در گاز حامل هلیوم، هیدروژن یا هوا دارای اثری مضر بر روی عملکرد ستون‌ها و تله‌ها هستند. بنابراین، خالص‌کننده‌های کارآمد را تا حد ممکن در خطوط گاز نزدیک به سیستم نصب کنید و از گازهای با کیفیت مناسب استفاده کنید. خطوط اتصال گاز هلیوم و هیدروژن باید از فلز ساخته شده باشد. تمام اتصالات خارجی و داخلی گاز به سیستم را از لحاظ عدم نشتی بررسی کنید.

۸-۳ تصدیق کنید که شرایط تله اتر/الکل به‌طور رضایت‌بخشی، اثرها را بازداری می‌کند. برای تجزیه مخلوط تنظیم ۱ یا ۲، بسته به این‌که نمونه‌ها حاوی MTBE یا ETBE باشد شیرهای تعویض را به گونه‌ای تنظیم کنید که تنها ستون غیرقطبی و تله اتر/الکل در مسیر جریان باشند. زمان شویش MTBE) یا ETBE) را تعیین کنید. چنانچه پیک اتر بعد از ۵/۵ دقیقه شویش شروع شود و پیک یک شیب تند را نشان دهد شرایط تله اتر/الکل رضایت‌بخش است. چنانچه پیک اتر با شویش زودتر شروع می‌شود، یا دارای شیب تند نیست، دمای تله اتر/الکل را کاهش داده و سیستم را مجدداً بهینه‌سازی کنید.

یادآوری - چنانچه ترکیب اکسیژن‌دار نامعلوم است، لازم است که نمونه از طریق استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۶۱ و استاندارد ASTM D 5599 یا هر روش آزمون دیگر تجزیه شود. چنانچه وجود ETBE معلوم باشد، تنها اولفین‌های C₄ تا اولفین‌های C₉ را می‌توان اندازه‌گیری کرد.

۸-۴ دمای تله اولفین را با استفاده از تجزیه استاندارد کالیبراسیون ۱ یا ۲ به‌صورت شرح داده شده در بند ۹-۳، بسته به این‌که آیا نمونه‌ها حاوی MTBE یا ETBE باشند، بهینه‌سازی کنید. یک کروماتوگرام نوعی در شکل ۲ نشان داده شده است، تصدیق کنید که آندکان قبل از ۱۰ دقیقه به‌طور کامل شویش شده در حالی‌که پنتن به‌طور کمی بازداری شده است (یادآوری را ببینید). اگر آندکان زمان بازداری بیشتری دارد، دمای تله اولفین باید افزایش یابد. اگر پنتن به‌طور کمی بازداری نشده دمای تله اولفین باید کاهش یابد. در صورت لزوم دمای تله اولفین را تنظیم کنید و استاندارد کالیبراسیون را مجدداً تجزیه کنید تا شرایط بالا ایجاد شود.

یادآوری - به صورت مقایسه شده با داده‌های دقت (جدول ۵ را ببینید).



شکل ۲- کروماتوگرام نوعی، استاندارد کالیبراسیون

جدول ۵- تکرارپذیری و تجدیدپذیری محاسبه شده برای اولفین‌های کل

تجدیدپذیری	تکرارپذیری	غلظت اولفین، % حجمی
۰٫۳	۰٫۱	۱
۰٫۶	۰٫۲	۳
۰٫۸	۰٫۳	۵
۱٫۳	۰٫۴	۱۰
۱٫۸	۰٫۵	۱۵
۲٫۲	۰٫۶	۲۰
۲٫۶	۰٫۷	۲۵
۳٫۰	۰٫۸	۳۰
۳٫۳	۰٫۹	۳۵
۳٫۷	۱٫۰	۴۰
۴٫۰	۱٫۱	۴۵
۴٫۳	۱٫۲	۵۰

۵-۸ نمونه کنترل کیفی را مطابق بند ۷-۸ تجزیه کنید. تصدیق کنید که نتایج با نتایجی به دست آمده قبلی، سازگار هستند و این که اولفین‌های C_4 و C_5 به طور کمی (یادآوری بند ۸-۴ را ببینید) به وسیله تله اولفین بازدار می‌شوند. اگر اولفین‌های C_4 و C_5 به طور کمی بازدار نشدند، دمای تله اولفین را مجدداً بهینه‌سازی کنید (بند ۸-۴ را ببینید).

۸-۵-۱ زمانی که نتایج نمونه QC مطابق با نتایج مورد انتظار نیست، سیستم را مجدداً بهینه‌سازی کنید (بند ۸-۱ را ببینید).

۹ روش انجام آزمون

۹-۱ آماده‌سازی نمونه، از آنجایی که تله‌های اتر/الکل و اولفین ظرفیت‌های ویژه‌ای دارند که نباید از آن بیشتر شود، برخی از نمونه‌ها برای حفظ محدودیت‌های محدوده غلظت کاری سیستم لازم است که رقیق شوند.

۹-۱-۱ عموماً، غلظت اولفین کل باید کم‌تر از ۵٪ باشد. هنگامی که مقادیر نسبتاً زیادی از اولفین‌های C₄ و C₅ موجود باشند، غلظت نهایی کمتر مورد نیاز است. علاوه بر این، حداکثر غلظت اتر کل به ۵٪ محدود می‌شود. هنگامی که هر یک از این شرایط بیشتر شود، رقیق‌سازی نمونه قبل از تجزیه، مورد نیاز است.

۹-۲ نمونه‌ها با استفاده از ایزواکتان به‌عنوان یک رقیق‌کننده رقیق می‌شوند. شکل ۳ دیاگرام دقیق رقیق‌سازی نمونه است که مثال‌هایی از رقیق‌سازی را نشان می‌دهد که می‌تواند برای دستیابی به رقیق‌سازی مناسب برای نمونه‌های ویژه استفاده شود. بسته به ظرفیت تله اولفین مورد اندازه‌گیری از طریق پایش جداسازی پیک اولفین‌ها با استفاده از نمونه QC (یادآوری را ببینید) ممکن است رقیق‌سازی‌های دیگر ضروری باشند. قبل از رقیق‌سازی در طول آماده‌سازی نمونه، نمونه‌ها و مخلوط کالیبراسیون را به دمای محیط برسانید.

یادآوری- جداسازی پیک‌ها را می‌توان در کروماتوگرام از طریق علامتی که در ۱۰ دقیقه اول به خط مبنا برمی‌گردد، تشخیص داد.

۹-۲-۱ برای آماده‌سازی رقیق‌سازی‌ها، یک ظرف شیشه‌ای به اندازه کافی بزرگ شامل هر دو آزمون و ایزواکتان را که ترجیحاً با سرپوش پیچی پلی‌اتیلن یا معادل آن محکم شده‌اند با تقریب ۰٫۱ mg صفر کنید. حداقل ۱ ml نمونه را با استفاده از پی‌پت به ظرف منتقل کرده و مجدداً وزن کنید. برای به‌دست آوردن نسبت رقیق‌سازی مطلوب، یک حجم کافی از ایزواکتان را با استفاده از پی‌پت به درون ظرف انتقال دهید. برای مثال، اگر نسبت رقیق‌سازی ۱:۳ مطلوب است، ۵ ml نمونه و سپس ۱۵ ml ایزواکتان را با پیپت اضافه کنید. ضریب رقیق‌سازی را با استفاده از رابطه ۱ محاسبه کنید:

$$D_{dil} = \frac{V_{sam}}{V_{sam} + V_{dil}} \quad (1)$$

که در آن:

D_{dil} ضریب رقیق‌سازی؛

V_{sam} حجم نمونه اضافه شده، بر حسب میلی‌لیتر؛

V_{dil} حجم رقیق‌کننده ایزواکتان، بر حسب میلی‌لیتر می‌باشد.

۹-۲-۲ چگالی نمونه را تا سه رقم اعشار با استفاده از رابطه ۲ محاسبه کنید:

$$D = \frac{M}{V} \quad (2)$$

که در آن:

D چگالی، بر حسب کیلوگرم بر لیتر؛

M جرم نمونه برداشته شده با پی‌پت، بر حسب گرم؛

V حجم نمونه برداشته شده با پی‌پت، بر حسب میلی‌لیتر می‌باشد.

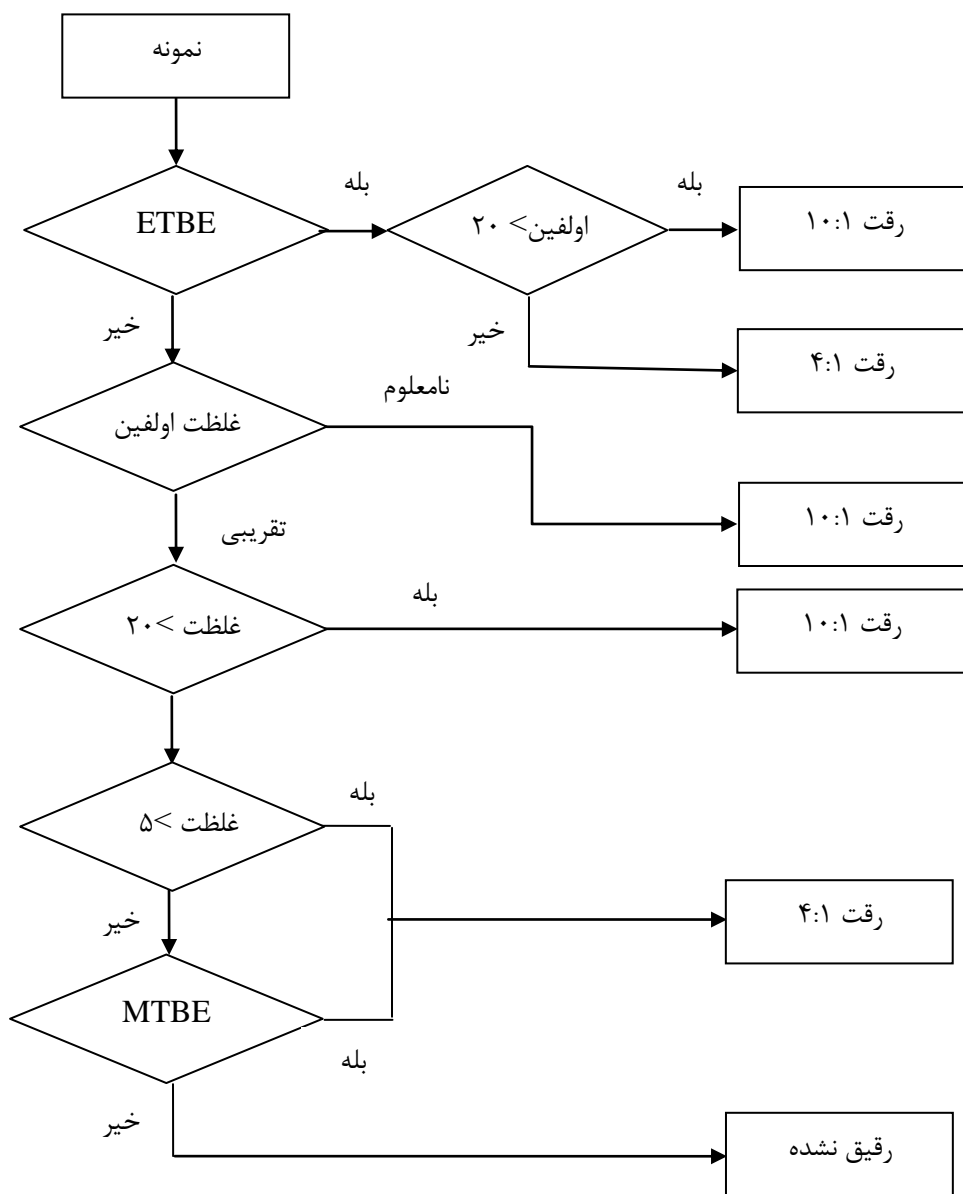
۳-۹ تجزیه نمونه، شرایط لازم تنظیم نقطه‌ای سیستم که شامل دمای اولیه اجزای تشکیل دهنده سیستم، زمان‌هایی که دماهای ستون و تله تغییر می‌کند، موقعیت‌های ابتدایی شیرهای تعویض و زمان‌هایی که تعویض شیر رخ می‌دهد را بارگذاری کنید (یادآوری بند ۸ را ببینید).

۴-۹ زمانی که دمای تمام اجزای تشکیل دهنده در شرایط تجزیه پایدار شد، یک قسمت $0.2 \mu\text{l}$ تجدیدپذیر از نمونه نماینده (یا مخلوط آزمون کالیبراسیون) را تزریق کرده و تجزیه را شروع کنید.

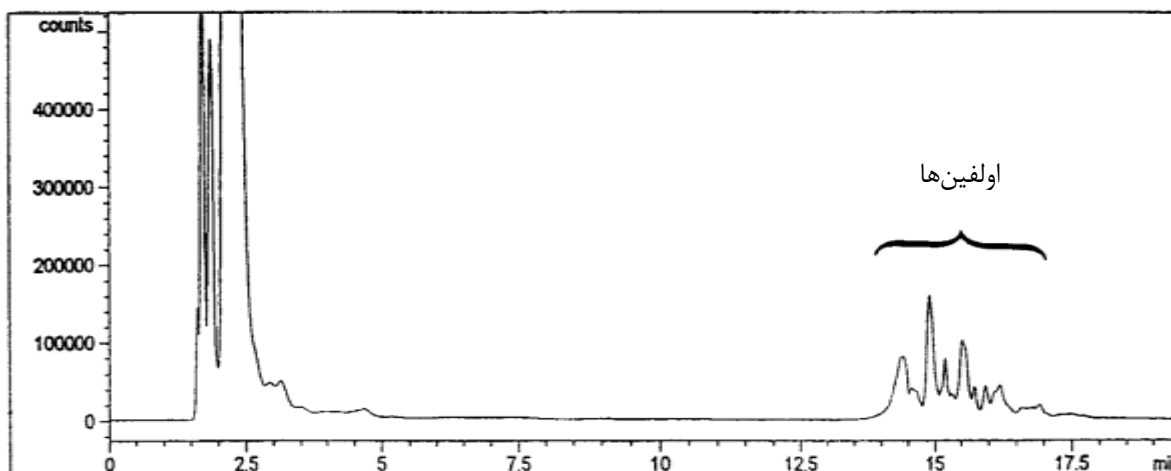
۱-۴-۹ شروع تجزیه تابع زمان است که تمام تغییرات دمای برنامه‌ریزی شده متنوع و تعویض شیر را کنترل می‌کند. همچنین اکتساب داده‌های انتگرال‌گیری سطح زیر پیک برای پیک‌های اولفین‌های C_4 تا C_{10} آغاز می‌شود.

۲-۴-۹ به محض تکمیل چرخه برنامه‌ریزی شده، بهتر است که سیستم به‌طور خودکار متوقف شده، یک کروماتوگرام تولید شده و گزارشی از غلظت اولفین کل چاپ شود. یک کروماتوگرام نمونه نوعی در شکل ۴ نشان داده شده است.

یادآوری - اگر نتایج از طریق کامپیوتر سیستم محاسبه شده‌اند، ضریب رقیق‌سازی (در صورت وجود) و اگر درصد جرمی محاسبه شده است، چگالی نمونه بارگذاری شوند.



شکل ۳- دیاگرام تصمیم‌گیری در مورد رقیق‌سازی نمونه



شکل ۴- کروماتوگرام نمونه نوعی

۱۰ کالیبراسیون

۱-۱۰ تصحیح شاهد، یک نمونه از ایزواکتان خالص را دوباره تجزیه کنید و اولین تجزیه را کنار بگذارید. سیگنال شاهد حاصل از تجزیه دوم به وسیله نرم افزار ثبت و ذخیره می شود تا از سیگنال به دست آمده برای اولفین‌ها در طول کالیبراسیون یا تجزیه نمونه کم شود. شاهد باید هر دفعه فوراً قبل از اجرای کالیبراسیون تجزیه شود.

۲-۱۰ کالیبراسیون، تأیید کنید که جداسازی کروماتوگرافی به صورت مورد نیاز انجام می شود. اندازه گیری زمان‌های بازداری اولفین‌ها به وسیله تعداد کربن و اندازه گیری ضریب پاسخ آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای برای اولفین‌ها انجام می شوند.

۱-۲-۱۰ استاندارد کالیبراسیون ۱ را برای تمام نمونه‌ها به استثنای نمونه‌های حاوی ETBE مطابق بند ۳-۹ تجزیه کنید، هنگامی که در نمونه ETBE وجود دارد، استاندارد کالیبراسیون ۲ را تجزیه کنید.

۱-۱-۲-۱۰ یک کروماتوگرام نوعی از استاندارد کالیبراسیون ۱ در شکل ۲ نشان داده شده است. به طور چشمی کروماتوگرام حاصل را بازرسی کرده و پیک‌های متقارنی که برای تمام اولفین‌ها به دست آمده‌اند، شویب کامل آندکان قبل از ۱۰ دقیقه، و این مورد که هیچ پیک اتری بلافاصله قبل از پنتن شویب نمی شود را تصدیق کنید. از سطوح زیر پیک ثبت شده اولفین‌ها و غلظت‌های معلوم آن‌ها در مخلوط، تصدیق کنید که غلظت محاسبه شده برای پیک‌های اولفین مجزا رضایت بخش است (یادآوری بند ۸-۴ را ببینید). چنانچه هر یک از شرایط بالا وجود نداشت، سیستم را برای اطمینان از این که دماهای ستون/ تله و کاهش زمان‌ها درست هستند، مجدداً بهینه سازی کنید.

یادآوری- سطوح زیر پیک ثبت شده اولفین‌ها مطابق بند ۱۰-۱ از شاهد کم شده‌اند.

۱۰-۲-۲ ضریب پاسخ، بر حسب درصد جرمی، برای اولفین‌های کل بر حسب درصد جرمی / سطح، یک ضریب پاسخ با استفاده از رابطه ۳ محاسبه کنید.

یادآوری- تنها سطوح انتگرال‌گیری شده پیک‌های اولفین C₆ تا پیک‌های اولفین C₉ برای محاسبه ضریب پاسخ استفاده می‌شوند.

$$Rf_{mass} = \frac{G_{mass}}{A} \quad (3)$$

که در آن:

Rf_{mass} ضریب پاسخ اولفین‌های کل، بر حسب درصد جرمی / سطح؛
 G_{mass} غلظت اولفین‌های C₆ تا C₉ در استاندارد کالیبراسیون (استاندارد ۱ یا ۲)، بر حسب درصد جرمی؛
 A سطح انتگرال‌گیری شده پیک‌های اولفین C₆ تا پیک‌های C₉ در مخلوط کالیبراسیون می‌باشد.

۱۰-۲-۳ ضریب پاسخ، بر حسب درصد حجمی، برای به‌دست آوردن یک نتیجه بر حسب درصد حجمی، پاسخ بر مبنای جرم اولفین‌ها باید به پاسخ بر مبنای حجم تبدیل شود. برای انجام این تبدیل، چگالی کسری از اولفین باید محاسبه شود. نرم‌افزار کامپیوتر قادر است این محاسبات را با استفاده از زمان‌های بازداری اولفین‌های C₅ تا C₁₀ ثبت‌شده در عملیات کالیبراسیون و چگالی‌های معلوم اولفین‌های مخلوط شده مجزا که مشابه ترکیبات اولفینی در نمونه‌ها هستند، انجام دهد. چگالی برش‌های سطح در زمان‌های بازداری ویژه (بین اعداد کربن) با استفاده از درون‌یابی خطی چگالی‌های مجاور محاسبه می‌شود. سطح انتگرال‌گیری شده مربوط به هر اولفین بر حسب تعداد کربن از کروماتوگرام نمونه بر چگالی مناسب تقسیم شده است. سپس برای چگالی اولفین، سطوح تصحیح شده جمع می‌شوند تا سطح کل به‌دست آید (یادآوری بند ۱۰-۲-۱ را ببینید).

۱۰-۲-۳-۱ ضریب پاسخ برای اولفین‌های کل بر حسب درصد حجمی / سطح را با استفاده از رابطه ۴ به‌دست آورید.

$$Rf_{vol} = \frac{G_{vol}}{A_{cor}} \quad (4)$$

که در آن:

Rf_{vol} ضریب پاسخ برای اولفین‌های کل، بر حسب درصد حجمی / سطح؛
 G_{vol} غلظت اولفین‌های C₆ تا C₉ در استاندارد کالیبراسیون (استاندارد ۱ یا ۲)، بر حسب درصد حجمی؛
 A_{cor} سطح انتگرال‌گیری شده پیک‌های اولفین C₆ تا پیک‌های اولفین C₉ در مخلوط کالیبراسیون تصحیح شده برای چگالی (بند ۱۰-۲-۳ را ببینید) می‌باشد.

۱۱ محاسبات

۱-۱۱ برای اطمینان از این‌که سطوح زیر پیک برای اولفین‌ها به‌درستی انتگرال‌گیری شده‌اند، گزارش را به دقت بررسی کنید.

۲-۱۱ **اولفین‌های کل**، بر حسب درصد جرمی، برای به‌دست آوردن یک نتیجه درصد جرمی، حجم تزریق شده از نمونه باید به جرم تزریق شده از نمونه تبدیل شود. برای این تبدیل، چگالی محاسبه شده مطابق رابطه ۲ روی هر نمونه تجزیه شده استفاده شود. هنگامی که چگالی استاندارد کالیبراسیون، چگالی نمونه و رقیق‌سازی قبل از تجزیه نمونه وارد شده‌اند، محاسبات اولفین‌های کل را می‌توان با استفاده از نرم‌افزار انجام داد یا اولفین‌های کل، بر حسب درصد جرمی را می‌توان با استفاده از رابطه ۵ محاسبه کرد.

$$O_{mass} = \frac{Rf_{mass} \times Q \times D_{std}}{D_{samp} \times D_{dil}} \quad (5)$$

که در آن:

O_{mass} اولفین‌های کل، بر حسب درصد جرمی؛
 Rf_{mass} ضریب پاسخ، محاسبه شده مطابق رابطه ۳؛
 D_{std} چگالی استاندارد کالیبراسیون، بر حسب کیلوگرم بر لیتر؛
 D_{samp} چگالی نمونه، بر حسب کیلوگرم بر لیتر، محاسبه شده مطابق رابطه ۲؛
 D_{dil} ضریب رقیق‌سازی برای نمونه، محاسبه شده مطابق رابطه ۱؛
 Q سطح زیر پیک انتگرال‌گیری شده اولفین‌های کل از کروماتوگرام نمونه می‌باشد.

۳-۱۱ **اولفین‌های کل**، بر حسب درصد حجمی، هنگامی که ضریب رقیق‌سازی قبل از تجزیه نمونه وارد شده است، محاسبه اولفین‌های کل را می‌توان با استفاده از نرم‌افزار انجام داد یا اولفین‌های کل، بر حسب درصد حجمی را می‌توان با استفاده از رابطه ۶ محاسبه کرد.

$$O_{LV} = \frac{Rf_{vol} \times Q_{cor}}{D_{dil}} \quad (6)$$

که در آن:

O_{LV} اولفین‌های کل، بر حسب درصد حجمی مایع؛
 Rf_{vol} ضریب پاسخ، محاسبه شده مطابق رابطه ۴؛
 Q_{cor} سطح زیر پیک انتگرال‌گیری شده اولفین‌های کل از کروماتوگرام نمونه تصحیح شده برای چگالی (بند ۱۰-۲-۳ را ببینید)؛
 D_{dil} ضریب رقیق‌سازی برای نمونه، محاسبه شده مطابق رابطه ۱ می‌باشد.

۱۲ دقت و انحراف

۱-۱۲ **دقت**، دقت این روش آزمون با بررسی آماری نتایج بین آزمایشگاهی به شرح زیر تعیین می‌شود:
 ۱-۱-۱۲ **تکرارپذیری**، اختلاف بین نتایج آزمون متوالی که توسط یک آزمون‌گر با استفاده از یک دستگاه تحت شرایط عملیاتی ثابت روی مواد آزمون یکسان در مدت زمان طولانی در عملیات معمول و صحیح روش آزمون انجام شد، تنها در یک مورد از بیست مورد از مقادیر تکرارپذیری محاسبه شده با استفاده از رابطه ۷، بیش‌تر شد.

$$\text{تکرارپذیری} = 0.074 \times X^{0.72} \quad (7)$$

که در آن:

X میانگین دو نتیجه بر حسب درصد حجمی است.

۱۲-۱-۲ تجدیدپذیری، اختلاف بین دو نتیجه منفرد و مستقل که در آزمایشگاه‌های متفاوت با روش آزمون یکسان توسط آزمون‌گرهای متفاوت در مدت زمان طولانی در عملیات صحیح روش آزمون به دست آمد، تنها در یک مورد از بیست مورد از مقادیر تجدیدپذیری محاسبه شده با استفاده از رابطه ۸، بیش‌تر شد. $(8) = 0.26 \times X^{0.72}$ تجدیدپذیری

که در آن:

X میانگین دو نتیجه بر حسب درصد حجمی است.

۱۲-۲ انحراف، برای اندازه‌گیری مقدار اولفین کل از آنجایی که هیچ ماده مرجع استاندارد پذیرفته شده مناسبی برای تعیین انحراف در این روش آزمون وجود ندارند، انحراف را نمی‌توان تعیین کرد.

۱۳ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

- ۱-۱۳ روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛
- ۲-۱۳ درصد حجمی یا درصد جرمی یا هر دو برای اولفین‌های کل با تقریب $\pm 0.1\%$ ؛
- ۳-۱۳ هر گونه مورد غیر معمول مشاهده شده در حین اندازه‌گیری؛
- ۴-۱۳ هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ملی بیان نشده یا به طور اختیاری در نظر گرفته می‌شود؛
- ۵-۱۳ نام و نام‌خانوادگی آزمون‌گر،
- ۶-۱۳ تاریخ انجام آزمون.