



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۹۳۶۲

تجدید نظر اول

۱۳۹۳

INSO

9362

1st. Revision

2015

فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری

MTBE، ETBE، TAME، DIPE، متانل، اتانل و

ترشیو بوتانل در بنزین به روش طیف‌سنجی مادون

قرمز (IR)

**Petroleum products-Standard test method for
determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE,
methanol, ethanol and tert-Butanol in gasoline
by infrared spectroscopy (IR)**

ICS: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، به عنوان 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 به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrologie Legal)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری MTBE، ETBE، TAME، DIPE، متانل، اتانل و ترشیو بوتانل در بنزین به روش طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) "

(تجدید نظر اول)

سمت و / یا نمایندگی

رئیس:

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

نوروزی، محمد
(دکترای شیمی معدنی)

دبیر:

اداره کل استاندارد استان کرمانشاه

دارابی پورکلهر، ژیلا
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

شرکت شیمی دارویی دارو پخش

پورحسین، علیرضا
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

زنجیری، اسماعیل
(کارشناسی ارشد شیمی کاربردی)

شرکت پالایش نفت کرمانشاه

شافعی، آریتا
(لیسانس شیمی)

دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه

فخری، کامبیز
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی

قاسمی، جهانبخش
(دکتری شیمی تجزیه)

اداره کل استاندارد استان لرستان

قنبریان، مرضیه
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

نادری زاده، بهاره
(کارشناسی ارشد شیمی معدنی)

مرکز پژوهش و توسعه فناوری‌های نفت کرمانشاه

هاشمی، مجید
(دکترای شیمی آلی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول روش
۳	۵ اهمیت و کاربرد
۳	۶ وسایل
۴	۷ مواد و/یا واکنشگرها
۵	۸ نمونه‌برداری و انتقال نمونه
۵	۹ آماده‌سازی، کالیبراسیون و بررسی مناسب بودن دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز
۶	۱۰ استانداردهای کنترل کیفیت
۷	۱۱ روش انجام آزمون
۷	۱۲ محاسبات
۹	۱۳ گزارش
۹	۱۴ دقت و اربیی
۱۱	پیوست الف (الزامی) - بررسی مناسب بودن (تایید) دستگاه

پیش‌گفتار

استاندارد " فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری MTBE، ETBE، TAME، DIPE، متانل، اتانل و ترشیو بوتانل در بنزین به روش طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)" نخستین بار در سال ۱۳۸۶ تدوین شد. این استاندارد بر اساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط سازمان ملی استاندارد و تایید کمیسیون‌های مربوط برای نخستین بار مورد تجدید نظر قرار گرفت و در سی و پنجمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های نفتی مورخ ۹۳/۱۰/۳۰ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان ملی استاندارد 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 تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۶۲: سال ۱۳۸۶ است.

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

ASTM D 5845:2011، Standard Test Method for Determination of MTBE، ETBE، TAME، DIPE، Methanol، Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy

فرآورده‌های نفتی - شناسایی و اندازه‌گیری MTBE, ETBE, TAME, DIPE, متانل، اتانل و ترشیو بوتانل در بنزین به روش طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)

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

یادآوری ۱ - کاربران این استاندارد باید اطلاعاتی در رابطه با روش کالیبراسیون چند متغیره داشته باشند.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش شناسایی و اندازه‌گیری متانل، اتانل، ترشیو بوتانل، متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE)، اتیل ترشیو بوتیل اتر (ETBE)، ترشیو آمیل متیل اتر (TAME) و دی ایزو پروپیل اتر (DIPE) در بنزین با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز است.

این روش آزمون برای اندازه‌گیری گستره غلظتی ۰/۱ تا ۶ درصد جرمی متانل، ۰/۱ تا ۱۱ درصد جرمی اتانل، ۰/۱ تا ۱۴ درصد جرمی ترشیو بوتانل و ۰/۱ تا ۲۰ درصد جرمی MTBE, ETBE, DIPE و TAME کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

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

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷، فرآورده‌های نفتی - اندازه‌گیری چگالی و چگالی نسبی نفت خام به وسیله چگالی‌سنج.

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹، روش‌های نمونه‌برداری دستی از مواد و فرآورده‌های نفتی.

۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۶۱، اندازه‌گیری MTBE, ETBE, TAME, DIPE، ترشیو آمیل الکل و الکل‌های C₁ تا C₄ در بنزین به روش کروماتوگرافی گازی.

۴-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲، تعیین چگالی و چگالی نسبی مایعات با استفاده از چگال‌سنج دیجیتالی - روش آزمون

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

2-6 ASTM D5599: Test method for determination Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection.

2-7 ASTM E1655: Practice for Infrared Multivariate, Quantitative Analysis.

2-8 GC/OFID: Test Method – Oxygen and Oxygenated Content Analysis (by way of gas Chromatography with oxygen-selective flame ionization detection).

۳ اصطلاحات و تعاریف

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

۱-۳

کالیبراسیون چند متغیره^۱

فرآیندی جهت ایجاد یک مدل کالیبراسیون است که در آن از محاسبات چند متغیره به منظور ارتباط دادن جذب‌های اندازه‌گیری شده نمونه‌های کالیبراسیون، به غلظت‌های آن‌ها (اجزاء مرجع یا حجم مقادیر ویژه)، برای یک سری از نمونه‌ها استفاده می‌شود. نتایج مدل کالیبراسیون چند متغیره به دست آمده، جهت تجزیه طیف حاصل از نمونه‌های مجهول، به منظور تخمین غلظت جزء یا مقادیر ویژه نمونه‌های مجهول به کار برده می‌شود.

۲-۳

ترکیب اکسیژن‌دار

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

۴ اصول روش

نمونه‌ای از بنزین در سل^۳ مخصوص نمونه مایع وارد می‌شود. پرتویی از نور مادون قرمز از میان نمونه به داخل آشکارساز عبور داده شده، و پاسخ آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. نواحی از طیف مادون قرمز جهت استفاده در تجزیه، یا به وسیله قراردادن فیلترهای عبوری با قابلیت گزینش بالا قبل یا بعد از نمونه، انتخاب می‌شوند، یا این نواحی پس از گرفتن طیف کامل، به طریق ریاضی، انتخاب می‌شوند.

1- Multivariate calibration

2- Fuel supplement

3- Cell

آنالیز محاسبات چند متغیره به منظور تبدیل پاسخ آشکارساز برای نواحی انتخاب شده در طیف مجهول، به غلظت هر جزء، به کار گرفته می‌شود.

۵ اهمیت^۱ و کاربرد

۵-۱ الکلهای و اترها برای افزایش عدد اکتان و کاهش انتشار آلاینده‌های زیست محیطی، می‌توانند به بنزین اضافه شوند. تعیین نوع و غلظت انواع مواد اکسیژن‌دار اضافه شده به بنزین به گونه‌ای است که بنزین نهایی مشخصات و کیفیت تجاری (مورد نیاز) را داشته باشد. عملکرد سوخت، فشار بخار، جدایی فاز^۲، ترکیبات حاصل از احتراق و آلاینده‌های ناشی از تبخیر، مواردی هستند که در سوخت‌های اکسیژن‌دار قابل توجه می‌باشند.

۵-۲ این روش آزمون سریع‌تر، ساده‌تر، کم هزینه‌تر و اجرایی‌تر از روش‌های متداول است.

۵-۳ این روش آزمون برای کنترل کیفیت در فرآیند تولید بنزین به کار می‌رود.

۵-۴ گاهی اوقات برای برخی از نمونه‌های آزمون شده بر اساس روش آماری *Round Robin*^۳، خطای مثبت مشاهده می‌شود. فقط در صورتی که نمونه‌های زیادی از بنزین‌های پایه، برحسب روش *Round Robin* آزمون شده باشند، هیچ‌گونه توضیحی، نمی‌تواند تکرار یا بزرگی خطای مثبت مورد انتظار در محدوده وسیعی از نمونه بنزین‌های پایه را توجیه کند.

۶ وسایل

علاوه بر وسایل معمول آزمایشگاهی، وسایل و تجهیزات زیر نیز مورد نیاز است.

۶-۱ دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز میانه^۴: یکی از انواع زیر:

۶-۱-۱ دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز میانه‌ی فیلتردار

دستگاهی که برای استفاده در این روش آزمون مناسب است، باید حداقل دارای یک منبع مادون قرمز، سل عبوری مادون قرمز یا یک سل انعکاس داخلی برای مایع رقیق شده، فیلترهای جدا کننده‌ی طول موج، برشگر چرخان^۵، آشکارساز، مبدل A-D، ریز پردازنده^۶ و سیستم ورودی نمونه باشد.

۶-۱-۲ دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز میانه‌ی تبدیل فوریه^۷

1- Significance

2- Phase separation

۳- این روش یکی از روش‌های آماری جهت آنالیز نمونه‌های تصادفی می‌باشد.

4- Mid- IR spectrometric

5- Chopper wheel

6- Microprocessor

7- Fourier Transform

دستگاهی که برای استفاده در این روش آزمون مناسب است، باید حداقل دارای یک منبع مادون قرمز، سل عبوری مادون قرمز یا سل انعکاس داخلی برای مایع رقیق شده، تداخل سنج درونی روبشی^۱، آشکارساز، مبدل A-D، ریز پردازنده و سیستم ورودی نمونه باشد.

۳-۱-۶ دستگاه طیف سنج مادون قرمز میانه‌ی پخش کننده^۲

دستگاهی که برای استفاده در این روش آزمون مناسب است، باید حداقل دارای یک منبع مادون قرمز، سل عبوری مادون قرمز یا سل انعکاس داخلی برای مایع رقیق شده، عنصر پاشنده طول موج همانند منشور یا گریتنینگ، برشگر چرخان، آشکارساز، مبدل A-D، ریز پردازنده و سیستم ورودی نمونه باشد.

۷ مواد و/یا واکنشگرها

۱-۷ محلول‌های استاندارد برای کالیبراسیون و آزمون‌های کنترل کیفیت

جهت تهیه نمونه‌های کالیبراسیونی و نمونه‌های آزمون کنترل کیفیت، استفاده از مواد شیمیایی با درجه خلوص حداقل ۹۹٪ توصیه می‌شود. اگر مواد با درجه خلوص بالا در دسترس نباشند، درصد خلوص دقیق مواد باید توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی که به طور صحیح کالیبره شده است یا سایر روش‌ها (برای مثال تعیین میزان آب)، تعیین شود.

۱-۱-۷ بنزین پایه، فاقد ترکیبات اکسیژن دار،

۲-۱-۷ متانل،

۳-۱-۷ اتانل،

۴-۱-۷ ترشیو بوتانل،

۵-۱-۷ متیل ترشیو بوتیل اتر^۳، MTBE،

۶-۱-۷ اتیل ترشیو بوتیل اتر^۴، ETBE،

۷-۱-۷ ترشیو آمیل متیل اتر^۵، TAME،

۸-۱-۷ دی ایزو پروپیل اتر^۶، DIPE،

هشدار- این مواد قابل اشتعال بوده و خوردن یا استنشاق آن‌ها مضر است.

۸ نمونه برداری و انتقال نمونه

1- Scanning interferometer

2- Dispersive Mid-IR

3- $\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$

4- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(CH}_3)_3$

5- $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_3)_3$

6- $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH(CH}_3)_2$

۸-۱ کلیات

۸-۱-۱ برای جلوگیری از تبخیر شدن و تغییر ساختار، نمونه‌های بنزین باید با دقت بسیار حمل و به آزمایشگاه منتقل شوند.

۸-۱-۲ نمونه‌هایی که به وسیله این روش آزمون مورد آزمایش قرار می‌گیرند، باید با استفاده از روش(های) مشخص شده توسط سازمان‌های دولتی یا به وسیله روش‌های ارائه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۴۱۸۹ (یا معادل آن) تهیه شوند. از روش "نمونه‌برداری به وسیله جایگزینی با آب"^۱ که منجر به استخراج برخی از الکل‌ها یا اترها در فاز آبی می‌شود، استفاده نکنید.

۸-۱-۳ قبل از انجام آزمون از قرار دادن نمونه‌ها در دمای زیاد پرهیز کنید. بدین منظور می‌توان نمونه‌ها را در یک حمام یخی مناسب یا یخچال در دمای 0°C تا 5°C نگهداری کرد.

۸-۱-۴ نمونه‌های آزمون را در ظروف نشت کننده، نگهداری نکنید. اگر نشتی مشاهده شد، نمونه را دور ریخته و نمونه جدید تهیه کنید.

۸-۱-۵ اندازه‌گیری ترکیب‌های اکسیژن‌دار را بر روی نمونه‌های جدید از ظرفی که حداقل ۸۰٪ ظرفیت آن‌ها پر شده است، انجام دهید، اگر ظرف نمونه کمتر از ۸۰٪ پر باشد یا درب آن باز شده و چند بار از آن نمونه برداشته شده باشد، باید نمونه‌برداری جدید انجام شود.

۸-۲ جابجایی و نگهداری نمونه در طی آزمون

۸-۲-۱ قبل از انجام آزمون توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز، باید اجازه داده شود تا نمونه به دمای تعادلی (15°C تا 38°C) که باید آزمایش در آن دما انجام شود، برسد.

۸-۲-۲ بعد از برداشتن نمونه، ظرف نمونه را دوباره پلمپ کرده و نمونه را در حمام یخ یا یخچال در دمای 0°C تا 5°C نگهداری کنید.

۹ آماده‌سازی، کالیبراسیون و بررسی مناسب بودن^۲ دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز

۹-۱ آماده‌سازی

دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز را جهت انجام آزمون، مطابق با دستورالعمل سازنده آماده کنید.

۹-۲ کالیبراسیون

تمامی دستگاه‌ها باید به وسیله سازنده یا توسط کاربر، مطابق با دستورالعمل ارائه شده در استاندارد ASTM E1655 کالیبره شوند. این دستورالعمل به عنوان راهنمایی برای کالیبراسیون چند متغیره دستگاه‌های طیف‌سنج مادون قرمز، به منظور اندازه‌گیری خواص فیزیکی نفت و محصولات شیمی‌نفتی^۳، است. این

1- Sampling by water displacement
2- Qualification
3- Petrochemical products

روش‌ها نحوه رفتار داده‌ها، توسعه کالیبراسیون و بررسی مناسب بودن (صلاحیت) دستگاه را شرح می‌دهند. توجه کنید که تنظیمات خطا و شیب^۱ به ویژه برای بهبود کالیبراسیون یا پیش‌بینی آماری مدل‌های چند متغیره مادون قرمز، به طور صریح، توصیه نشده است.

۳-۹ تایید دستگاه

به منظور اطمینان از اندازه‌گیری‌های دقیق و صحیح هر ترکیب اکسیژن‌دار در حضور ترکیبات بنزینی یا سایر ترکیبات اکسیژن‌داری که در غلظت‌های خاص تداخلات طیفی ایجاد می‌کنند، دستگاه طیف‌سنج باید بر اساس روش ارائه شده در پیوست الف-۱، مورد ارزیابی قرار گیرد. ترکیبات شامل: آروماتیک‌ها، هیدروکربن‌های آلیفاتیک شاخه‌دار و دیگر ترکیبات اکسیژن‌دار سبب ایجاد تداخلات می‌شوند.

۱۰ استانداردهای کنترل کیفیت^۲

۱-۱۰ عملکرد صحیح دستگاه را هر روزی که مورد استفاده قرار می‌گیرد به وسیله تجزیه حداقل یک استاندارد کنترل کیفیت با مقدار ترکیب اکسیژن‌دار مشخص و معلوم، برای هر ترکیب اکسیژن‌دار مورد اندازه‌گیری، تایید^۳ کنید. استانداردهای کنترل کیفیت باید مطابق استاندارد ASTM D4307 به صورت جرمی آماده شده و در محدوده غلظت مورد انتظار برای ترکیب اکسیژن‌دار باشند. غلظت‌های استاندارد کنترل کیفیت پیشنهادی در جدول ۱ ذکر شده است.

۲-۱۰ مقدار هر ترکیب اکسیژن‌دار خاص (مجزا)^۴ به دست آمده باید مطابق مقدار استاندارد کنترل کیفیت تهیه شده با اختلاف حداکثر $\pm 5\%$ (برای مثال 0.7 ± 1.4) (درصد جرمی MTBE) یا در حدود ± 0.3 درصد جرمی مطلق، هر یک از مقادیر که بزرگ‌تر است (برای مثال 0.3 ± 4.0 درصد جرمی متانول)، باشد. چنانچه هر کدام از مقادیر مجزا، خارج از محدوده تعیین شده باشد، مطابق روش بند ۹-۲ دستگاه را دوباره کالیبره کنید. استانداردهای کنترل کیفیت نباید برای کالیبراسیون یا کالیبراسیون مجدد دستگاه مورد استفاده قرار گیرند.

نمونه‌های مورد آزمون را بدون دارا بودن ویژگی‌های کنترل کیفیت، نباید آزمایش کنید.

۱۱ روش انجام آزمون

1- Bias and Slope adjustments
2- Quality control standard
3- Confirm
4- Individual

۱-۱ نمونه‌ها را قبل از آزمون در دمای بین 15°C تا 38°C به تعادل برسانید.

۱۱-۲ مطابق دستورالعمل‌های سازنده برای ایجاد خط پایه^۱ دستگاه، نمونه را به داخل سل نمونه وارد کرده و طیف آن را با دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز ثبت کنید. در صورتی که دستورالعمل‌ها به منظور گرفتن خط پایه، مستلزم استفاده از یک بنزین فاقد ترکیبات اکسیژن‌دار باشند، از بنزین غیراکسیژنی که متفاوت از بنزین‌های بدون ترکیبات اکسیژن‌دار مورد استفاده در تهیه استانداردهای کالیبراسیون، اعتبارسنجی کالیبراسیون یا استانداردهای کنترل کیفیت است، استفاده کنید.

۱۱-۳ سل را به طور کامل با ریختن مقدار کافی از نمونه در داخل سل تمیز کنید و برای اطمینان از شست و شوی مناسب، سل را حداقل سه بار با محلول آزمون، شستشو دهید.

۱۱-۴ قبل از تجزیه نمونه‌های آزمون مجهول، با انجام آزمون به وسیله نمونه‌های استانداردهای کنترل کیفیت از عملکرد مطلوب دستگاه مطمئن شوید (به بند ۱۰ مراجعه کنید).

۱۱-۵ نمونه را مطابق دستورالعمل کارخانه سازنده وارد کنید. غلظت قرائت شده توسط دستگاه را به دست آورید.

۱۲ محاسبات

۱۲-۱ تبدیل درصد غلظت حجمی به جرمی ترکیبات اکسیژن‌دار

اگر قرائت‌های دستگاه برای هر جزء، برحسب درصد حجمی بود، نتایج را طبق معادله ۱ به درصد جرمی تبدیل کنید:

$$m_i = V_i \left(\frac{D_i}{D_f} \right) \quad (1)$$

که در آن:

m_i درصد جرمی هر ترکیب اکسیژن‌دار اندازه‌گیری شده؛

V_i درصد حجمی هر ترکیب اکسیژن‌دار؛

D_i چگالی نسبی^۲ ترکیب اکسیژن‌دار خاص (منفرد) در دمای $15/56^{\circ}\text{C}$ که در جدول ۲ ارائه شده است؛

D_f چگالی نسبی سوخت مورد مطالعه در دمای $15/56^{\circ}\text{C}$ که براساس دستورالعمل ارائه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۷ یا روش آزمون مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۶۶۲

1 - Baseline

2- Relative density

اندازه‌گیری شده است، اگر چگالی اندازه‌گیری نشده باشد، باید چگالی فرضی ۰/۷۴۲ مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۱- غلظت‌های توصیه شده برای استانداردهای کنترل کیفیت هر ترکیب اکسیژن‌دار

غلظت‌های مورد نیاز			ترکیب اکسیژن‌دار
۳/۵ درصد جرمی اکسیژن	۲/۷ درصد جرمی اکسیژن	۲/۰ درصد جرمی اکسیژن	
۱۰/۱ درصد جرمی	۵/۴۱ درصد جرمی	۴/۰۰ درصد جرمی	متانل
	۷/۷۷ درصد جرمی	۵/۷۶ درصد جرمی	اتانل
	۱۲/۵ درصد جرمی	۹/۲۶ درصد جرمی	ترشیو بوتانل
	۱۴/۹ درصد جرمی	۱۱/۰ درصد جرمی	متیل ترشیو بوتیل اتر
	۱۷/۲ درصد جرمی	۱۲/۸ درصد جرمی	ترشیو آمیل متیل اتر
	۱۷/۲ درصد جرمی	۱۲/۸ درصد جرمی	دی ایزو پروپیل اتر
	۱۷/۲ درصد جرمی	۱۲/۸ درصد جرمی	اتیل ترشیو بوتیل اتر

۱۲-۲ درصد جرمی اکسیژن کل

برای تعیین اکسیژن کل موجود در سوخت، مجموع محتوی درصد جرمی اکسیژن همه اجزاء اکسیژن‌دار اندازه‌گیری شده مطابق بند ۱۲-۱ را بر اساس معادله ۲ محاسبه کنید.

$$W_{tot} = \sum \left[\frac{(m_i \times 16.0 \times N_i)}{M_i} \right] \quad (2)$$

که در آن:

W_{tot} درصد جرمی اکسیژن کل در سوخت؛

m_i درصد جرمی برای هر ترکیب اکسیژن‌دار؛

۱۶/۰ جرم اتمی اکسیژن؛

N_i تعداد اتم‌های اکسیژن موجود در مولکول اکسیژن‌دار؛

M_i جرم مولکولی مولکول اکسیژن‌دار که در جدول ۲ داده شده است.

جدول ۲- ثابت‌های فیزیکی

ترکیبات	شماره CAS	جرم مولکولی	چگالی نسبی (۱۵/۵۶ °C)
	۸		

متانل	۶۷-۵۶-۱	۳۲/۰۴	۰/۷۹۶۳
اتانل	۶۷-۱۷-۵	۴۶/۰۷	۰/۷۹۳۹
ترشیو بوتانل	۷۵-۵۶-۰	۷۴/۱۲	۰/۷۹۲۲
متیل ترشیو بوتیل اتر	۱۶۳۴-۰۴-۴	۸۸/۱۵	۰/۷۴۶۰
دی ایزو پروپیل اتر	۱۰۸-۲۰-۳	۱۰۲/۱۸	۰/۷۳۰۰
اتیل ترشیو بوتیل اتر	۶۳۷-۹۲-۳	۱۰۲/۱۸	۰/۷۴۵۲
ترشیو آمیل متیل اتر	۹۹۴-۰۵-۸	۱۰۲/۱۸	۰/۷۷۵۸

۱۳ گزارش

۱-۱۳ نتایج هر یک از ترکیبات اکسیژن دار و اکسیژن کل را با تقریب ۰/۱ درصد جرمی گزارش کنید.

۱۴ دقت و اُریبی^۱

۱-۱۴ دقت این روش آزمایش، مطابق نتایج آزمون‌های آماری درون آزمایشگاهی به روش زیر قابل اندازه گیری است.

۲-۱۴ تکرارپذیری^۲

اختلاف بین نتایج آزمون متوالی که توسط یک آزمایشگر با یک دستگاه و تحت شرایط ثابت با مواد یکسان، با فاصله زمانی، در شرایط عملکرد معمول و صحیح انجام آزمون، به دست می‌آید، فقط در یک مورد از بیست مورد، می‌تواند از مقادیر زیر تجاوز کند.

تکرارپذیری (درصد جرمی)

۰/۱۳

۰/۱۳

۰/۱۵

۰/۱۳

۰/۰۷

۰/۱۰

۰/۱۴

۰/۰۵

ترکیب اکسیژن دار

متیل ترشیو بوتیل اتر

ترشیو آمیل متیل اتر

اتیل ترشیو بوتیل اتر

اتانل

متانل

ترشیو بوتانل

دی ایزو پروپیل اتر

مقدار اکسیژن کل

۳-۱۴ تجدیدپذیری^۳

1- Bias

2- Repeatability

3- Reproducibility

اختلاف بین دو سری نتیجه آزمون مجزا و مستقل که توسط آزمایشگرهای مختلف در آزمایشگاه‌های متفاوت، با مواد یکسان با فاصله زمانی، به دست آمده است، فقط در یک مورد از بیست مورد، می‌تواند از مقادیر زیر تجاوز کند.

<u>ترکیب اکسیژن‌دار</u>	<u>تجدیدپذیری (درصد جرمی)</u>
متیل ترشیو بوتیل اتر	۰/۹۸
ترشیو آمیل متیل اتر	۱/۳۶
اتیل ترشیو بوتیل اتر	۰/۷۷
اتانل	۰/۵۹
متانل	۰/۳۷
ترشیو بوتانل	۰/۵۹
دی‌ایزو پروپیل اتر	۰/۷۹
مقدار اکسیژن کل	۰/۳۰

۴-۱۴ اُریبی

هیچ خطای ثابت و منطقی‌ای در نمونه‌های مورد آزمایش بر حسب روش آماری *Round Robin* مشاهده نمی‌شود و از آن جایی که طیف وسیعی از بنزین‌های پایه آزمایش نشده‌اند، پیشنهاد یک حکم قطعی از خطا، به جزء موقعی که خطاها در روش آماری *Round Robin* مشاهده شوند، ممکن نیست.

پیوست الف
(الزامی)
بررسی مناسب بودن (تایید) دستگاه

الف-۱ آماده‌سازی نمونه‌ها برای تایید دستگاه^۱

حداقل ماتریس استانداردها برای تایید دستگاه در جدول الف ۱-۱ ارائه شده است. استانداردهای دیگری نیز ممکن است برای این منظور اضافه شوند. استانداردهای چند جزئی^۲ به کار رفته برای تایید دستگاه را از ترکیب‌های اکسیژن‌دار بر حسب درصد جرمی اجزاء مطابق با استاندارد ASTM 4307، یا مقیاس‌های نسبتاً بزرگ‌تری از مخلوط‌ها تهیه کنید. برای اطمینان از حداقل مزاحمت ناشی از حضور ترکیب اکسیژن‌دار در بنزین‌های پایه، باید آزمون کروماتوگرافی گازی بر روی بنزین پایه انجام گیرد تا از عدم حضور ترکیبات اکسیژن‌دار اطمینان حاصل شود (از روش آزمون ارائه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۹۳۶۱ و استاندارد ASTM D5599 یا روش آزمون GC-OFID استفاده کنید). جهت اطمینان از عدم حساسیت کالیبراسیون به ماتریس هیدروکربنی بنزین‌های پایه، برای تهیه استانداردهای تایید دستگاه، باید بنزین‌های پایه استفاده شده متفاوت از بنزین(های) پایه به کار رفته برای تهیه استانداردهای کالیبراسیون باشند.

برای به حداقل رساندن تبخیر اجزاء سبک، دمای تمام مواد شیمیایی و بنزین‌های مورد استفاده برای تهیه استانداردها را در دمای بین ۵ °C تا ۲۰ °C تنظیم کنید. به هیچ‌وجه نباید هیچ یک از نمونه‌ها یا بنزین‌های پایه مورد استفاده در تعیین تایید کالیبراسیون را برای کالیبراسیون (یا کالیبراسیون مجدد) دستگاه استفاده کنید.

الف ۱-۱ آزمون نمونه‌ها جهت تایید دستگاه

استانداردهای تایید دستگاه را باید طبق روش ارائه شده در بند ۱۱ آزمایش کنید. در صورت لزوم، طبق محاسباتی که در بند ۱۲ توضیح داده شده است، نتایج باید از درصد حجمی به درصد جرمی تبدیل شوند.

الف ۲-۱ معیارهای^۳ تایید دستگاه

دستگاه در صورتی که دارای تمامی مشخصات زیر باشد تایید می‌شود:

الف ۱-۲-۱ صحت هر یک از ترکیب‌های اکسیژن‌دار

آزمون هر کدام از ترکیب‌های اکسیژن‌دار در هر یک از استانداردهای تایید دستگاه باید مطابق معیارهای ارائه شده در جدول الف ۱-۲ باشد. در صورتی که مشخص باشد که آنالیتی در یک نمونه خاص که برای تایید دستگاه به کار می‌رود، وجود ندارد، مقدار اندازه‌گیری شده برای آن آنالیت، باید کمتر از آنچه که در جدول الف-۱-۲ نشان داده شده است، باشد.

1- Qualification samples
2- Multicomponent Validation standard
3- Criteria

جدول الف ۱-۱- حداقل ماتریس برای نمونه‌های بررسی مناسب بودن دستگاه

غلظت‌ها بر حسب درصد جرمی است.

DIPE	t-Butanol	Methanol	Ethanol	ETBE	TAME	MTBE	Base Gas ^a	Sample
			۱۰				A	۱
			۵				A	۲
						۱۶/۵	A	۳
		۱/۵				۹	A	۴
۱/۲۵	۲				۱۸/۵		A	۵
					۱۲	۴	A	۶
				۱۷			A	۷
			۴	۹/۵			A	۸
		۵/۵					A	۹
		۳/۵	۳				A	۱۰
	۱۲						A	۱۱
	۶				۹		A	۱۲
۱۶/۵							A	۱۳
۱۰				۷			A	۱۴
				۶	۳	۷	A	۱۵
۵	۳			۳	۵	۵	A	۱۶
			۲	۲	۱/۵		A	۱۷
			۷			۲	A	۱۸
			۹				B	۱۹
			۶				B	۲۰
						۱۴	B	۲۱
	۱/۵	۲				۱۰	B	۲۲
					۱۶/۵		B	۲۳
۲					۱۱	۴	B	۲۴
				۱۵/۵			B	۲۵
			۵	۸			B	۲۶
		۵					B	۲۷
		۳/۵	۳				B	۲۸
	۱۲						B	۲۹
	۸				۵		B	۳۰
۱۶/۵							B	۳۱
۹				۶			B	۳۲
				۴	۳	۶	B	۳۳
	۴			۲	۸	۲	B	۳۴
۷		۱/۵	۱/۵		۱/۵		B	۳۵
			۴			۸	B	۳۶
^a بنزین پایه A باید بنزینی با حداقل ۶۰٪ آلکیلات باشد. یک ساختار پیشنهادی برای بنزین پایه A می‌تواند شامل: ۶۰٪ آلکیلات، ۳۰٪ سوخت دوباره ساخته شده (تمام بازیافته) ^۱ ، و ۱۰٪ ترکیبات سبک غیر شاخه‌ای باشد. بنزین پایه B باید بنزینی با حداقل ۶۰٪ سوخت تمام بازیافته باشد. ساختار پیشنهادی برای بنزین پایه B می‌تواند شامل: ۶۰٪ سوخت تمام بازیافته، ۳۰٪ بنزین FCC و ۱۰٪ سبک استخراج سریع ^۲ است.								
1- Full range reformat 2- Light straight run								

الف ۱-۱-۲-۲ صحت کلی^۱

خطای استاندارد تایید دستگاه^۲ (SEQ) برای هر آنالیت در تمام نمونه‌های سری سنجش تناسب دستگاه باید مطابق معیارهای ارائه شده در جدول الف-۱-۳ باشد.

الف ۱-۱-۲-۳ تکرارپذیری کل

هر نمونه از سری سنجش تایید دستگاه باید دو بار مورد آزمایش قرار گیرد. تکرار اندازه‌گیری‌های هر نمونه نباید بیشتر از ۰/۳ درصد جرمی تفاوت داشته باشند.

الف ۱-۱-۳ تناوب زمانی (فرکانس) بررسی تناسب^۳

هنگامی که کالیبراسیون دستگاه مورد تایید قرار گرفت تنها در صورتی دوباره نیاز به بررسی دارد که دستگاه به دلیل تعمیر، دوباره کالیبره شده باشد یا نمونه‌های آزمون کنترل کیفیت خارج از محدوده آزمایش باشند.

جدول الف ۱-۲- حداکثر خطای مجاز برای بررسی تناسب دستگاه

ترکیب اکسیژن دار	خطا وقتی که ترکیب اکسیژن دار مشخص است و وجود دارد، (حداکثر درصد جرمی)	خطا وقتی که ترکیب اکسیژن دار وجود ندارد (حداکثر درصد جرمی)
متیل ترشیو بوتیل اتر	۱/۵	۰/۹
ترشیو آمیل متیل اتر	۲/۰	۱/۸
اتیل ترشیو بوتیل اتر	۱/۲	۱/۹
اتانل	۰/۹	۰/۶
متانل	۰/۶	۰/۳
ترشیو بوتانل	۰/۹	۰/۹
دی ایزو پروپیل اتر	۱/۲	۰/۹

1- Overall accuracy

2- Standard Error of Qualification

3- Frequency of qualification

جدول الف ۱-۳- حداکثر خطای استاندارد پیش‌بینی (STP) مجاز برای تعیین صلاحیت دستگاه

ترکیب اکسیژن‌دار	مجموع خطای STP در تمامی نمونه‌های اکسیژن‌دار (حداکثر)	خطای STP در تمامی نمونه‌های سری سنجش تناسب (حداکثر)
متیل‌ترشیو بوتیل اتر	۰/۹	۰/۵
ترشیو آمیل متیل اتر	۱/۲	۰/۹
اتیل ترشیو بوتیل اتر	۰/۷۵	۰/۶
اتانل	۰/۴	۰/۲۵
متانل	۰/۲۵	۰/۱۵
ترشیو بوتانل	۰/۵۵	۰/۴۵
دی ایزو پروپیل اتر	۰/۶	۰/۳۵