

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



بناام خدا

مبانی کروماتوگرافی گازی

و

ستونهای مؤین

گرد آورنده - محمد جواد افشار

## فهرست

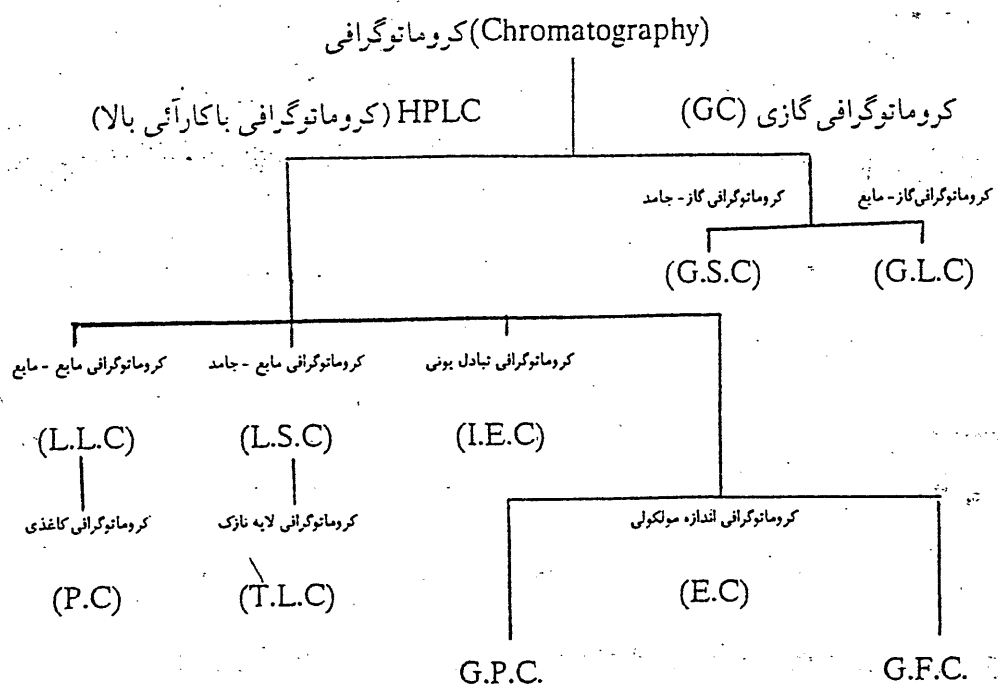
<u>صفحه</u>	<u>موضوع</u>
۳	اصول کروماتوگرافی
۸	ستونها
۱۸	تکنیکهای متداول کروماتوگرافی گازی
۲۰	<u>محفظه‌های تزریق</u>
۲۰	Split injection
۲۳	Splitless injection
۲۷	Direct injection
۲۸	Oncolumn injection
۳۲	<u>آشکارسازها</u>
۳۵	TCD
۳۸	FID
۴۱	NPD
۴۳	ECD
۴۵	آنالیز کمی

## مقدمه:

( کروماتوگرافی روشی است برای جداسازی که براساس ضریب تقسیم موادی که بین یک فاز ساکن که دارای سطح زیادی است و یک فاز متحرک پخش می شوند قرار دارد. اولین بار TSWETT رنگهای گیاهی را توسط ستون پر شده با یک جاذب جدا نموده و بخاطر تشکیل مواد رنگی نام کروماتوگرافی را پیشنهاد نمود. نکته قابل توجه اینکه TSWETT در زبان روسی به معنی رنگ می باشد.

از سال ۱۹۳۱ تکنیک کروماتوگرافی پیشرفت زیادی کرد و برای شناسایی ترکیبات آلی و بیوشیمی Elution chromatography مورد استفاده قرار گرفت. در سال ۱۹۴۱ MARTIN و SYNGE ثابت نمودند که پخش نمونه بین دو فاز مایع بیشتر از دو فاز مایع و جامد است و روش Paper Chromatography را جایگزین Column chromatography نمودند و در سال ۱۹۵۴ جایزه نوبل به آنها اعطاء گردید ضمناً آنها خاطرنشان نمودن که فاز گاز بجای فاز مایع از مزیت زیادتری برخوردار است. از این تاریخ به بعد مطالعات زیادی در روی کروماتوگرافی گاز- جامد (G.S.C) و گاز- مایع (G.L.C) توسط محققان صورت گرفت و این وسیله جهت جداسازی اجزاء یک نمونه در بیشتر آزمایشگاهها و دانشگاهها مورد استفاده قرار گرفت.

کروماتوگرافی به دو شاخه اصلی تقسیم می شود.



## اصول کروماتوگرافی:

قبل از شروع بحث اصلی، لازم است ترمیمهای متداول در کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گیرد.

۱- Uncorrected Retention time: فاصله زمانی از هنگام تزریق تا قله پیک ( $T_r$ )

۲- Retention: جزئی از نمونه که هیچ interaction با فاز ساکن نداشته باشد با سرعت گاز حامل

از ستون خارج می شود که به unretain component موسوم است و مدت زمان لازم برای خروج

این جزء را hold up time گویند. بعنوان مثال اگر سرعت گاز حامل در یک ستون ۱۰ متری

40cm/sec باشد hold up time از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$U = \frac{L}{T_0} \Rightarrow T_0 = \frac{L}{U} = \frac{1000\text{cm}}{40\text{cm/sec}} = 25\text{sec}$$

$$T'_r = T_r - T_0$$

۳- ( $T'_r$ ): net retention time

۴- Retention factor یا Capacity factor ( $K'$ ): retention factor بیانگر مدت زمانی است

که نمونه با مقایسه به فاز متحرک در فاز ساکن طی می نماید و با عبارت دیگر  $K'$  مقایسه

Unretained time و retained time می باشد.

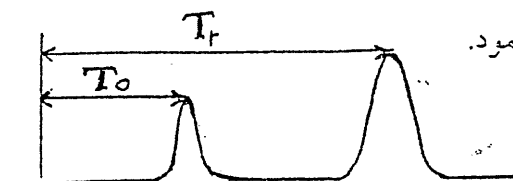
$$K' = \frac{T_r - T_0}{T_0}$$

$K'=0$ : مدت زمانی که جزء نمونه در فاز ساکن طی می کند صفر برابر بیشتر از فاز متحرک می باشد و

با عبارت دیگر جزء نمونه هیچ زمانی را در فاز ساکن طی نمی کند بهمین جهت آنرا

Unretained component گویند.

$K'=1$ : مدت زمانی که جزء نمونه در فاز ساکن و متحرک طی می کند یکسان است و  $T_r=2T_0$



Capacity factor را می توان بصورت زیر تعریف نمود.

$$K'_i = \frac{\text{مقدار جزء A در فاز ساکن}}{\text{مقدار جزء A در فاز متحرک}}$$

استفاده از  $K'$  بجای Retention time جهت بررسی رفتار Component در ستون از مزیت بیشتری برخوردار می باشد چون  $K'$  به طول ستون و سرعت فاز متحرک بستگی ندارد. عوامل مؤثر در  $K'$  عبارتند از نوع نمونه و فاز ساکن، مقدار فاز ساکن و درجه حرارت. همانطوریکه قبلاً یادآوری شد اساس جداسازی در کروماتوگرافی بر روی پخش نمونه بین دو فاز ساکن و متحرک می باشد یعنی در هر زمان تعادلی بین مقدار نمونه در فاز ساکن به مقدار نمونه در فاز متحرک بوجود می آید که آنرا ضریب تقسیم (Partition Coefficient) گویند.

$$K'_i = \frac{\text{مقدار نمونه در فاز ساکن}}{\text{مقدار نمونه در فاز متحرک}}$$

جداسازی و یا Resolution به دو عامل مهم بستگی دارد:

$$/14 i / n s i /$$

۱- راندمان ستون (Column efficiency)

۲- راندمان حلال (Solvent efficiency)

## ۱- راندمان ستون:

راندمان ستون براساس تعداد سینی های تئوری (theoretical plates) بیان می شود. هر ستون به تعدادی منطقه باریک (Narrow Zone) تقسیم می شوند که سینی های تئوری نامیده شده و به N نمایش می دهند و نمونه موجود در فاز متحرک مرتباً و مرحله به مرحله وارد هر یک از سینی ها گشته و مجدداً به فاز متحرک برمی گردد و در هر یک از سینی ها یک تعادل کامل بین فاز ساکن و متحرک بوجود می آید. هر چه تعداد سینی ها بیشتر باشد عمل جداسازی بهتر صورت می گیرد.

$$N = \left( \frac{T_r}{\sigma} \right)^2$$

Retention Time :  $T_r$

$$H_{min} = d$$

تعداد سینی

$$H = \frac{L}{N}$$

$\sigma$ : انحراف از معیار

$$W_{1/2} = 2.354 \sigma \Rightarrow N = 5.545 \left( \frac{T_r}{W_{1/2}} \right)^2$$

$W_{1/2}$ : پهنای پیک در نصف ارتفاع

$$W_b = 4 \sigma \Rightarrow N = 16 \left( \frac{T_r}{W_b} \right)^2$$

$W_b$ : قاعده پیک

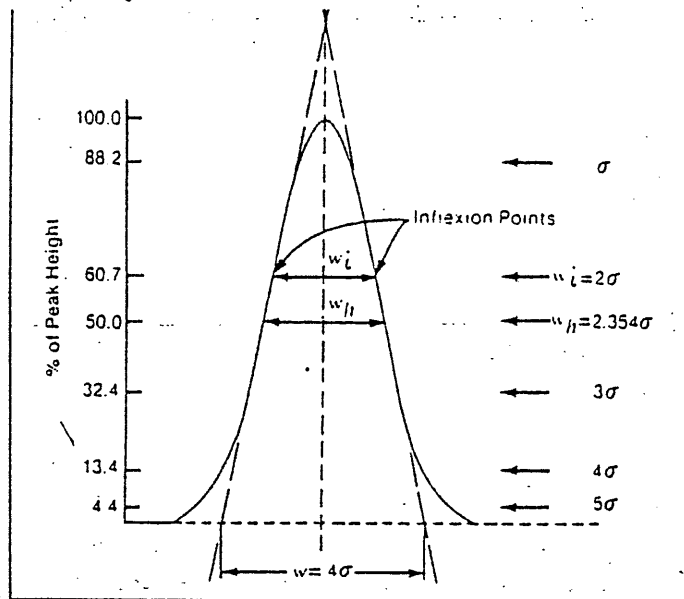


Figure 1-1. Relationship between peak width measured at different peak heights and  $\sigma$  of the gaussian peak

آرایش معادل صفحات ستون (فرقی)

راندمان ستون را می توان بصورت HETP نیز بیان نمود

(height equivalent to a theoretical plate) و HETP عبارتست از طول

ستون لازم برای اینکه بین فاز ساکن و فاز متحرک تعادل بوجود آید.

$$HETP = \frac{L}{N}$$

$L$ : طول ستون

$N$ : تعداد سینی های تئوری

Van Deemter عوامل مؤثر در راندمان ستون را با پیشنهاد یک معادله مورد بررسی قرارداد.

$$HETP = A + \frac{B}{U} + C.U$$

پخش  
انتشار  
۱-۱- پخش گردابی (Eddy diffusion):

$$A = 2\lambda dp$$

dp = قطر ذرات

$\lambda$  = ضریب ثابت

نکته: Broad ~~is~~ Narrow

یکی از علل Peak Broadening وجود ذرات فاز ساکن در ستون می باشد که Eddy diffusion نامیده شده و به A نمایش می دهند. نمونه هنگام عبور از ستون مسیر مستقیمی را طی نمی کند هرچه ذرات درشت تر باشند مسیر مارپیچ بیشتر بوده و در نتیجه Peak Broadening مشهودتر خواهد بود. برای جلوگیری از این عمل باید از ذرات ریز استفاده نمود و در صورت استفاده از ذرات بسیار زیرافت فشار در ستون زیاد شده و دیگر Mean linear velocity <sup>سرعت خطی</sup> در طول ستون ثابت نخواهد بود و عدم ثابت بودن سرعت خطی گاز باعث کاهش تعداد سینی های تئوری و پایین آمدن راندمان ستون خواهد شد.

۱-۲- نفوذ ملکولی و طولی (Molecular & longitudinal diffusion)

$$B = 2\gamma D_{gas}$$

$D_{gas}$  = نفوذ نمونه در فاز متحرک

$\gamma$  = فاکتور تصحیح

سرعت نفوذ (diffusion velocity) بستگی به نوع ملکول، طبیعت فاز متحرک و درجه حرارت دارد که بصورت ثابت نفوذ (diffusion constant) بیان می شود و هرچه ثابت نفوذ کمتر باشد نفوذ نمونه در فاز متحرک کمتر شده و زمان بیشتری را در فاز ساکن طی می نماید و جداسازی بهتر خواهد بود.

ثابت نفوذ ازت > ثابت نفوذ هلیوم > ثابت نفوذ هیدروژن

مولکولها عمدتاً در جهت جریان گاز حامل بطرف جلو در حرکت می باشند ولی بعضی مولکولها در جهت مخالف حرکت می کنند و دیرتر از ستون خارج می شوند و باعث Peak Broadening خواهد شد. هر چه سرعت جریان گاز حامل کمتر باشد این اثر بیشتر خواهد شد. افزایش سرعت جریان گاز حامل کمک مؤثری برای جلوگیری از Peak Broadening است.

### ۳-۱- مقاومت در مقابل انتقال جرم (Resistance to mass transfer)

این ترم را به  $C$  نمایش داده و بستگی به انتقال جرم نمونه بین دو فاز ساکن و متحرک دارد. این ترم به دو قسمت  $C_m$  و  $C_s$  تقسیم می شود. ( $C_m$ : اثر انتقال جرم در فاز متحرک و  $C_s$ : اثر انتقال جرم در فاز ساکن). هر چه مقدار فاز ساکن بیشتر باشد interaction بیشتر بوده و پهن شدن پیک افزایش می یابد. جهت جلوگیری از پهن شدن پیک و کاهش ترم  $C$  لازم است ضخامت فاز مایع تا حد امکان کم باشد، ویسکوزیته فاز مایع پایین و فشار بخار آن کم باشد.

علاوه بر پارامترهای ذکر شده در معادله Van Deemter، عوامل دیگری که باعث Peak Broadening می شوند عبارتند از: سیستم تزریق، دتکتورها و اتصالات

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

$$\sigma^2_{\text{overall}} = \sigma^2_{\text{injection}} + \sigma^2_{\text{column}} + \sigma^2_{\text{connection}} + \sigma^2_{\text{Detector}}$$

### ۲- راندمان حلال (Solvent efficiency)

۲-۱ Selectivity: برای جداسازی دو جزء اختلاف در retention امری ضروریست و ترمی که بیانگر این مطلب باشد selectivity بوده که به  $\alpha$  نمایش می دهند.

$$\alpha = \frac{K'_2}{K'_1}$$

$$K' = \frac{T_r - T_0}{T_0} \Rightarrow \alpha = \frac{T'_{r2}}{T'_{r1}}$$

$C_s$  s (stationary phase) فاز ساکن

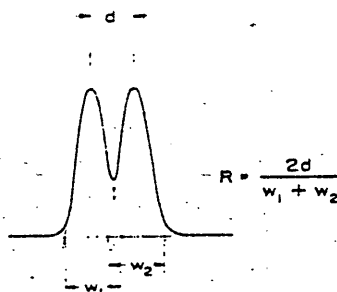
$C_m$  mobile phase فاز متحرک

(04158402.77)

## ۲-۲- Resolution:

$$R_s = \frac{2d}{W_2 + W_1}$$

$$R_s = 1/4 \left[ \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] \left[ \frac{K'}{1 + K'} \right] \sqrt{N}$$



\* جهت به تعویق انداختن اجزاء خروجی از ستون توسط فاز ساکن باید  $K' > 0$  باشد.

\* جهت جداسازی،  $K'$  اجزاء باید با هم اختلاف داشته باشند یعنی  $\alpha > 1$

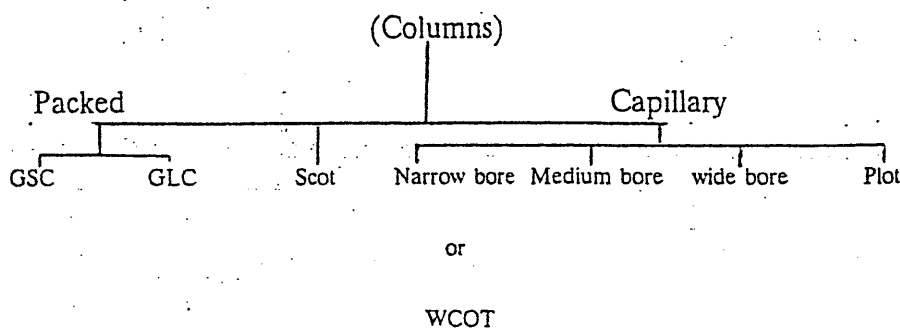
\* جداسازی به تعداد سینی های تئوری بستگی دارد.

اگر  $R_s \leq 1.5$  باشد جداسازی در خط مبدا صورت نمی گیرد.

اگر  $1.25 \leq R_s < 1.5$  باشد جداسازی بستگی به تقارن پیکها دارد.

اگر  $R_s \geq 1.5$  باشد جداسازی در خط مبدا صورت می گیرد.

## ستونها: (Columns)



ستونهای Packed این نوع ستونها با قطر داخلی 3-4mm در کروماتوگرافی مورد استفاده قرار می گیرند. ستونهایی که با جاذب پر شده باشند (زئولیت ها، کربن فعال، آلومینیوم فعال) تحت عنوان

G.S.C (gas solid chromatography) مورد استفاده قرار می گیرند و جداسازی اجزاء براساس adsorbtion می باشد. ستونیائی که با فاز مایع Coat شده برروی یک بستر جامد، پر شده باشند GLC (gas liquid chromatography) نامیده شده و اساس جداسازی اجزاء برروی حلالیت نمونه در فاز مایع قرار دارند. همانطوریکه قبلاً ذکر شد هر چه طول ستون افزایش یابد تعداد سینی های تئوری زیاده تر شده و راندمان ستون بالا می رود ولی در مورد ستونهای Packed افزایش طول ستون تا جایی امکان پذیر است که افت فشار وجود نداشته باشد لذا برای بالا بردن طول ستون بدون افت فشار طراحی ستونهای موئین مطرح شد. ساخت ستونهای موئین با جنس فولاد ضدزنگ شروع شد و در حال حاضر ستونهای موئین fused silica کاربرد فراوان تری پیدا کرده و از مزیت زیادتری برخوردار می باشند. ستونهای موئین Fused silica به چند دسته تقسیم می شود.

#### ۱- ستونهای موئین (W.C.O.T) wall Coated :

این نوع ستونها که Narrow bore نیز نامیده می شود دارای قطر داخلی 0.15~0.25mm و فاز مایع بصورت یک لایه نازک و یکنواخت در دیواره ستون Coat شده است و دارای قابلیت جداسازی بسیار بالایی می باشد.

#### ۲- ستونهای موئین Medium bore :

این نوع ستونها نیز از نوع WCOT بوده و قطر داخلی آنها حدود 0.32mm می باشد.

#### ۳- ستونهای موئین Wide bore :

این نوع ستونها را Megabore نیز می نامند و دارای قطر داخلی 0.53mm می باشند.

ضخامت فاز مایع در این نوع ستونها اگر thin film باشند بین 0.1~2.0 $\mu$ m و اگر thick film باشند 2.0-5.0 $\mu$ m می باشد.

۴- ستونهای موئین PLOT (Porous layer open tublar):

این نوع ستونها معمولاً از جاذب ها پر شده اند و ضخامت آنها بین  $5 \sim 50 \mu m$  می باشد.

۵- WSCOT (Wall Coated superior Capacity Open tublar):

در این نوع ستونها ضخامت فاز مایع نسبتاً زیاد بوده (Thick film) بهمین جهت Sample Loading زیاد می باشد.

۶- ستونهای SCOT (Support Coated Open Tublar):

این نوع ستونها از نظر قطر داخلی بین ستونهای Capillary , Packed قرار دارند و فاز مایع روی بستر جامد ریز Coat شده است.

## مشخصات فاز مایع

۱- فاز مایع باید دارای حلالیت و پلاریته معینی جهت آنالیز اجزاء نمونه باشد و پلاریته یکی از فاکتورهای مهم حلالیت می باشد ترکیبات پلار در حلالهای پلار و غیر پلار در حلالهای غیر پلار بخوبی حل می شوند.

۲- فاز مایع باید دارای فشار بخار پایین باشد (Low Vapour Pressure)

هر چه فشار بخار بیشتر باشد ترکیبات فرارتر بوده نتیجتاً bleeding افزایش خواهد یافت.

بهمین جهت فاز مایع باید تا حد امکان فشار بخار پایین داشته باشد.

۳- فاز مایع باید در مقابل درجه حرارت و تأثیر شیمیایی پایدار باشد.

Chemically bonded Stationary Phase: اغلب فازهای مایعی که امروزه در ستونهای موئین

مورد استفاده قرار می گیرند Chemical bonded می باشند یعنی ملکولهای فاز مایع هم به یکدیگر

bond شده (cross linked) و هم به دیواره ستون. بعد از کشیدن ستونها گروههای silanol با یکدیگر

bond شده و یک لایه غیر اکتیو به نام Siloxane تولید کرده که فاز مایع با یک پیوند کوالانسی به آن متصل می شوند.

Chemically bonded Phase فقط در مورد فاز مایع غیر پلار و نیمه پلار می باشد و فاز مایع پلار ناچاراً کدس از پلاریته را از دست می دهند.

مزیت Chemical bonded Phase نسبت به non-bonded Phase:

۱- تزریق زیاد نمونه مایع بدون تغییر در سینی های تئوری

۲- شستشوی ستون جهت رفع آلودگی

۳- تزریق مایعات خالص

۴- ترکیب گروههای فعال و ایجاد لایه غیر اکتیو، یک سطح کاملاً inert در سطح fused silica بوجود آورده که باعث کاهش Tailing خواهد شد.

مزیت ستونهای موئین (Capillary) نسبت به انباشته (Packed):

۱- تعداد سینی های بیشتر در نتیجه جداسازی بهتر

۲- کم bleeding

۳- سرعت زیاد

۴- کاهش band broadening: یکی از مزیت های عمده ستونهای موئین نسبت به ستون های

انباشته (packed) کاهش band broadening می باشد. Golay نیز مانند Van Deemter به

بررسی band broadening پرداخت و معادله ای بصورت زیر تعریف کرد.

$$H = \frac{B}{U} + (C_m + C_s)U \quad C_s = \frac{2K'}{3(1+K')^2} \times \frac{(df)^2}{D_L}$$

$$B = 2D_G$$

$$C_m = \frac{1+6K'+11K'^2}{96(1+K')^2} \times \frac{(1D)^2}{D_G}$$

عدم وجود ترم  $A = 2\lambda dp$  در ستونیای موئین که عامل Band broadening می باشد باعث می شود تا پیکها در ستونیای موئین بصورت Spike ظاهر شوند.

ترم B در ستونیای موئین قابل اغماض می باشد با توجه به نازک بودن فاز مایع در ستونیای موئین می توان از  $C_s$  هم صرف نظر کرده نتیجه اینکه پارامتر مهم فقط قطر داخل ستون می باشد هر چه قطر ستون کمتر باشد band broadening کاهش خواهد یافت.

با صرف نظر کردن از ترم  $C_s$  میتوان Min. plate Height را از رابطه زیر محاسبه نمود.

$$H_{Min} = r\sqrt{\frac{1+6K'+11K'^2}{3(1+K')^2}}$$

در حالیکه  $K' > 5$  باشد رابطه بالا تقریباً بصورت زیر خواهد شد.

$$H_{Min} = 2r = 1D$$

r: شعاع ستون

1D: قطر ستون

جدول زیر مقایسه بین ستونیای انباشته و موئین را نشان می دهد.

نوع ستون	$N_{max}$	L(m)
انباشته	12000	4
wide bore 0.53mm	320000	200
Medium bore 0.32mm	300000	100
Narrow bore 0.25mm	225000	50
0.15mm	200000	-

همانطوریکه قبلاً ذکر شد مزیت دیگر ستونهای موئین در سرعت آنالیز می باشد طبق رابطه زیر

$$U_{OPT} = \frac{8D_g}{1D} \sqrt{\frac{3(1+K')^2}{1+6K'+11K'^2}}$$

سرعت گاز حامل با قطر ستون نسبت عکس دارد هر چه قطر کمتر باشد سرعت بیشتر خواهد بود.

Phase Ratio ( $B = \frac{\text{حجم فاز متحرک}}{\text{حجم فاز ساکن}}$ ) در ستونهای موئین بیشتر بوده بهمین جهت تحت یک شرایط

ثابت  $K'$  در ستونهای موئین بمراتب بیشتر از انباشته می باشد لذا سرعت آنالیز بیشتر خواهد بود.

Asymmetry factor: در مقابل پیکهای متقارن، پیکهای غیر متقارن وجود دارد که در اثر over

Loading و اثر جذب بوجود خواهد آمد و پیکها Tail دار خواهند شد.

$$A_s = \frac{a}{b}$$

Sample capacity and Over Loading: مقدار نمونه تزریقی که باعث OverLoading نشود را

Sample capacity گویند. Over Loading در پیکهای GLC بصورت fronting و در GSC

بصورت Tailing ظاهر می شود.

علت پیدایش fronting در اینستکه چون هر فاز مایع قابلیت حل مقدار معینی از نمونه را دارد حال

اگر نمونه بیش از حد تزریق گردد فاز مایع توسط نمونه اشغال می شود که نتیجه آن خارج شدن یک

قسمت از نمونه زودتر از حد معمول است.

و علت پیدایش Tailing در اینستکه تزریق نمونه زیاد بصورت یکجا توسط جاذب، جذب نمی شود.

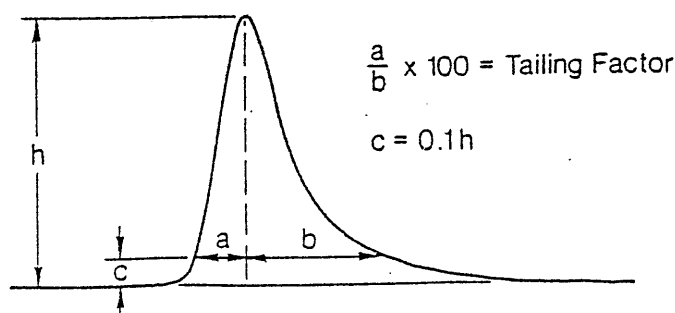


FIGURE IV-3—CALCULATION OF TAILING FACTOR

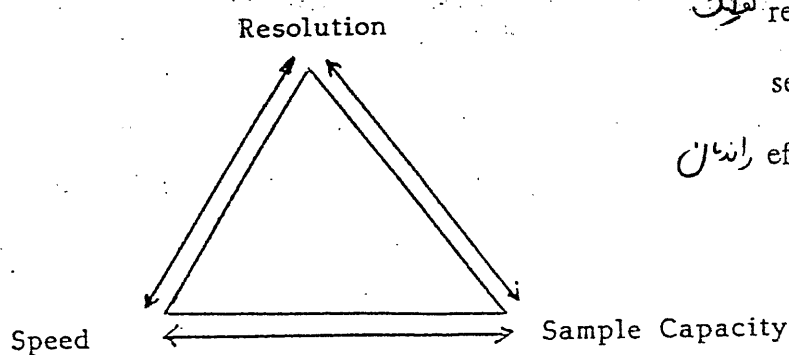
جدول زیر Sample Capacity ستونیای موثرین را نشان می دهد (برحسب نانوگرم)

df( $\mu\text{m}$ ) \ ID(mm)	0.12	0.4	1.2	2.0	5.0
0.15	1-10	3-30	10-100	-	-
0.25	2-50	6-150	20-500	30-800	-
0.32	5-100	15-400	50-1000	80-1500	-
0.53	-	-	50-1200	100-2000	200-5000

انتخاب فاز مایع : سه پارامتر سرعت، ظرفیت نمونه (Sample Capacity) و تفکیک (Resolution) در ارتباط با یکدیگر بوده و در انتخاب فاز مایع نقش اساسی را ایفا می کند.

در صورت نیاز به یک Resolution مناسب Speed و Capacity کاهش خواهد یافت و یا در صورت نیاز به سرعت زیاد Resolution، Capacity کاهش خواهد یافت و بالاخره اگر Sample capacity زیاد مورد نظر باشد Speed، Resolution کاهش می یابد.

همانطوریکه قبلاً ذکر شد جداسازی دو جزء به سه پارامتر بستگی دارد



۱- retention

۲- selectivity

۳- efficiency

مکانیزم retention در کروماتوگرافی گازی بستگی به حلالیت نمونه در فاز مایع دارد و حلالیت وقتی زیاد خواهد شد که خواص شیمیایی ملکولهای نمونه با فاز مایع شبیه باشند و یکی از پارامترهای مهم پلاریته می باشد و براساس قانون کلی (Likes Like rule) حلالیت نمونه های پلار در فاز مایع پلار و نمونه های غیر پلار در فاز مایع غیر پلار بیشتر خواهد بود و یا به عبارت دیگر باید برای آنالیز نمونه های پلار از فاز مایع پلار و نمونه های غیر پلار از فاز مایع غیر پلار استفاده نمود. دو پارامتر مهم درجه حرارت و مقدار فاز مایع در روی retention موثر می باشد.

interaction کافی همیشه به منظور جداسازی بهتر نیست بلکه از اختلاف در retention نمونه با فاز مایع باعث جداسازی مناسب می گردد که منظور همان selectivity می باشد. بطور خلاصه می توان گفت:

۱- بهترین retention موقعی حاصل می شود که ملکولهای نمونه با فاز مایع از نظر خواص شیمیایی شبیه باشند.

۲- بهترین selectivity موقعی حاصل می شود که اختلاف فیزیکی شیمیایی بین اجزاء یک نمونه موجود باشد.

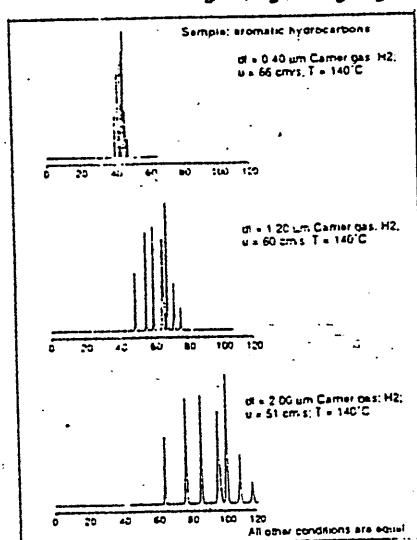
بعنوان مثال در مورد آنالیز FAME (Fatty Acid Methylester) باید از فاز ساکن تقریباً غیر پلار استفاده نمود چون ساختمان متیل استرها از یک زنجیر بلند کربنی و یک گروه کوچک پلار تشکیل شده است که می توان از فاز مایع CP-Sil 19 و OV-17 و CP-sil 8 و غیر استفاده نمود و اجزاء C16, C18, C20 را جداسازی نمود اما وقتی ترکیبات دوساندی متیل استرها مطرح می شود (C18:0, C18:1, 18:2) ستونهای فوق قادر به جداسازی نبوده باید از فاز مایع تقریباً پلار استفاده نمود. (Cp-Sil88, Cp-Wax 58 و غیره) و نهایتاً وقتی مسئله جداسازی Cis و Trans مطرح می شود با توجه به یکسان بودن نقطه جوش تنها راه جداسازی استفاده از فاز مایع کاملاً پلار می باشد.

توضیحات تکمیلی

نظیر Ov 275 یا DEGS.

همانطوریکه قبلاً گفته شد دو پارامتر مهم در مکانیزم retention درجه حرارت و مقدار فاز مایع می باشد.

\* مقدار فاز مایع : علاوه بر نوع فاز مایع مقدار فاز مایع نیز در راندمان ستون مؤثر می باشد هرچه مقدار فاز مایع بیشتر باشد  $K'$  بیشتر خواهد شد و بالعکس  $K'$  بزرگتر یعنی مقدار فاز مایع بیشتر و هر چه  $K'$  بیشتر باشد جداسازی بهتر خواهد بود بعنوان مثال



با توجه به کروماتوگرامهای فوق، افزایش فاز مایع از یک طرف در جداسازی مؤثر بوده و از طرف دیگر باعث band broadening می شود که کاهش جداسازی را به همراه دارد یعنی دو مطلب ذکر شده مغایر هم می باشند. آنچه که مسلم است این است که هر چه ضخامت فاز مایع کمتر باشد راندمان ستون بیشتر خواهد بود بنابراین استفاده از ستونهای با فاز مایع نازک (thin film) در اولویت قرار دارد.  $K'$  مناسب را می توان با انتخاب درجه حرارت مناسب بدست آورد و خلاصه اینکه برای ترکیبات فرار از فاز مایع با ضخامت بیشتر (thick film) و برای ترکیبات غیر فرار از thin film باید استفاده شود.

## انتخاب گاز حامل و سرعت خطی گاز:

گاز حامل هم در راندمان ستون و هم در زمان آنالیز مؤثر می باشد. طبق رابطه Golay سرعت خطی

گاز حامل هم در ترم B و هم در ترم C مؤثر خواهد بود.

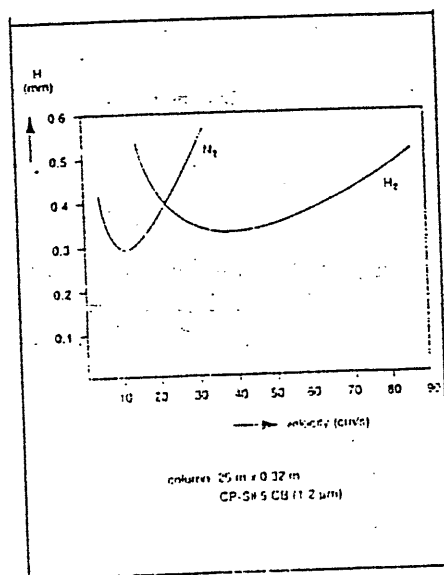
گازهای نیتروژن و آرگون در Optimum سرعت خطی گاز راندمان بیشتری نسبت به گازهای

هیدروژن و هلیوم دارد ولی چون این Optimum در سرعت کم می باشد زمان آنالیز طولانی خواهد

شد ولی هلیوم و هیدروژن در Optimum سرعت خطی، دارای راندمان کمتری است ولی در عرض

سرعت آنالیز را افزایش داده و آنالیز در زمان کوتاه تری صورت می گیرد.

بطوریکه استفاده از گاز حامل هیدروژن نسبت به نیتروژن ۵ برابر زمان آنالیز را کاهش می دهد.



## عوامل مؤثر در زمان آنالیز: در کروماتوگرافی علاوه بر جداسازی پارامتر مهم دیگر

زمان آنالیز می باشد و عوامل مؤثر در زمان آنالیز عبارتند از:

- ① \* فراریت اجزاء: اجزاء فرار نمونه سریعتر از اجزاء غیر فرار از ستون خارج می شوند و چون فراریت بستگی به نقطه جوش و اندازه مولکولی دارد بنابراین ملکولهای کوچکتر سریعتر از ملکولهای بزرگتر از ستون خارج می شوند.
- ② \* فاز مایع: اگر interaction نمونه با فاز مایع زیاد باشد زمان آنالیز طولانی خواهد شد.
- ③ \* مقدار فاز مایع: هر چه مقدار فاز مایع زیادتر باشد  $K'$  زیادتر شده و در نتیجه زمان آنالیز طولانی تر خواهد شد.
- ④ \* قطر ستون: سرعت آنالیز در ستونهای narrow bore بیشتر از ستونهای wide bore می باشد.
- ⑤ \* طول ستون: هر چه طول ستون بلندتر باشد زمان آنالیز طولانی تر خواهد بود.
- ⑥ \* نوع گاز حامل: همانطوریکه قبلاً گفته شد نوع گاز حامل در سرعت آنالیز مؤثر می باشد.
- ⑦ \* درجه حرارت ستون: هر چه درجه حرارت ستون بیشتر باشد  $K'$  کوچکتر شده و در نتیجه زمان آنالیز کوتاهتر خواهد شد و بازاء هر  $20^{\circ}\text{C}$  افزایش حرارت،  $K'$  نصف خواهد شد.

## تکنیکهای متداول در کروماتوگرافی گازی:

۱- ایزوترمال (isothermal): در این حالت درجه حرارت ستون ثابت می باشد. اشکال این تکنیک

در آنالیز نمونه هایی است که دامنه نقطه جوش اجزاء زیاد است.

در این نوع نمونه ها، اجزاء با نقطه جوش پایین زودتر از ستون خارج شده و همپوشانی صورت

می گیرد و اجزاء با نقطه جوش بالا دیرتر از ستون خارج شده و پیکها پهن و غیر متقارن می باشند. که

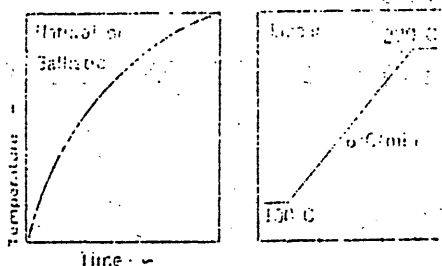
محاسبات کمی آنها دچار مشکل خواهد شد.

۲- برنامه ریزی درجه حرارت (programmed temperature):

۲-۱- برنامه ریزی درجه حرارت خطی (Linear programming):

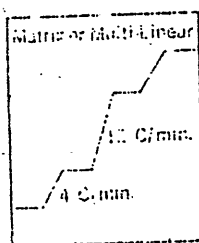
در این روش افزایش، درجه

حرارت یک مرحله ای می باشد.



۲-۲- برنامه ریز درجه حرارت چند مرحله ای: (Mutli Level Progamming):

در این حالت افزایش درجه حرارت در چند مرحله صورت می گیرد.



هنگام استفاده از تکنیک برنامه ریزی درجه حرارت بخصوص وقتی از ستونهای Packed استفاده می شود برای جلوگیری از drift خط مبدا باید با متد dual differential کار شود یعنی از دو ستون یکی بعنوان شاهد دیگری بنام ستون آنالیز استفاده شود. در صد فاز مایع در دو ستون و سرعت جریان گاز حامل باید کاملاً یکسان باشد. در این حالت bleeding ستونها توسط یکدیگر خنثی شده و خط مبدا dirift نخواهد داشت. در حالیکه استفاده از یک ستون باعث وجود bleeding، خط مبدا drift خواهد داشت.

## split injection

## محفظه های تزریق مختلف برای ستونهای موئین:

۱- Split injection: در این تکنیک نمونه به دو قسمت نابرابر تقسیم شده و فقط یک قسمت کوچک

وارد ستون می شود و قسمت اعظم آن به خارج فرستاده می شود.

Split Ratio برای ستونهای موئین در دامنه 10:1 تا 500:1 متغیر و بستگی به خصوصیات ستون و

نوع نمونه دارد.

Split Ratio در ستونهای از نوع  $W_{cot} 500:1 \sim 50:1$  می باشد.

این محفظه تزریق از نوع flash vaporization بوده و به عبارت دیگر درجه حرارت محفظه تزریق به

اندازه کافی بالا است که به محض تزریق، نمونه تبخیر شده و توسط گاز حامل وارد ستون می شود.

عوامل مؤثر در Split، اختلاف وزن مولکولی، غلظت اجزاء، پلاریته، Split Ratio، حجم تزریق،

درجه حرارت ورودی و فشار می باشند که می توان با استفاده از liner های مختلف

discrimination را در این نوع محفظه های تزریق به حداقل رساند. صرف نظر از انواع مختلف liner ها

علت پیش بینی آنها در محفظه های تزریق عبارتند از:

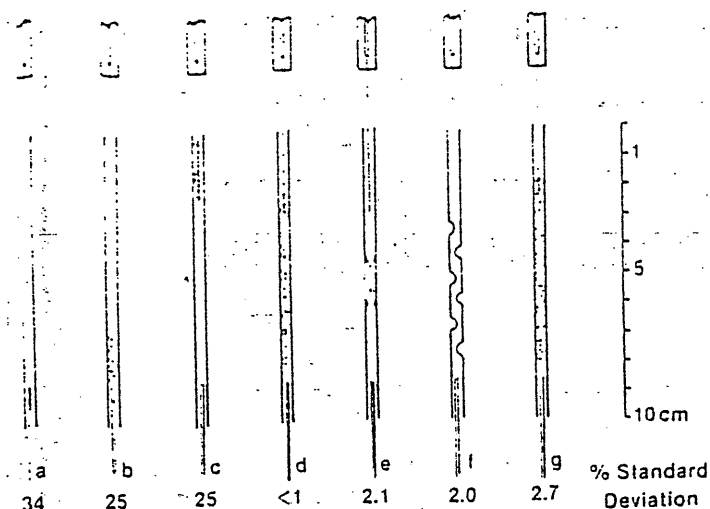
\* فراهم نمودن شرایطی جهت انتقال مؤثر درجه حرارت به نمونه تزریق شده

\* مخلوط کردن نمونه تبخیر شده بطور کامل

\* جلوگیری از ورود مواد غیر فرار به سرستون

تبیین

شکل زیر انواع liner را نشان می دهد.



Relative standard deviation of repeatability of peak area ratios of methanol to 2-ethyl-1-hexanol. (a) empty tube; (b) short glass-wool plug in the splitting region; (c) short glass-wool plug in the injection region; (d) long and tight glass-wool plug; (e) Jennings tube; (f) deformation of cross-section; (g) chromatographic support packing.

انتخاب liner مناسب برای آنالیز از اهمیت زیادی برخوردار می باشد بعنوان مثال برای آنالیز استروئیدهای با نقطه جوش بالا، افزایش ظرفیت حرارتی (heatcapacity) برای به حداقل رساندن discrimination امری ضروریست. با فرض اینکه Split Ratio=100، باشد سرعت جریان گاز حامل در محفظه تزریق ممکن است بین 50-200 میلی لیتر در دقیقه باشد در این حالت زمان توقف نمونه در محفظه تزریق بسیار کوتاه بوده و نمونه بطور کامل تبخیر نمی شود و همین امر باعث discrimination می شود. برای به حداقل رساندن این پدیده کافی است از liner پر شده با پشم شیشه ای استفاده شود. برای آنالیز نمونه های فرار استفاده از این liner باعث ایجاد Eddy diffusion گشته و پهن شدن پیکها را به همراه خواهد داشت بنابراین آنالیز نمونه های فرار استفاده از liner بدون پشم شیشه از مزیت بیشتری برخوردار است.

در مثال دیگر وقتی نمونه ای شامل nc<sub>8</sub> و nc<sub>20</sub> را مورد بررسی قرار دهیم مشاهده می کنیم در Split Ratio بالا نسبت nc<sub>20</sub>/nc<sub>8</sub> کم خواهد شد زیرا بالا بودن سرعت خطی گاز حامل در liner

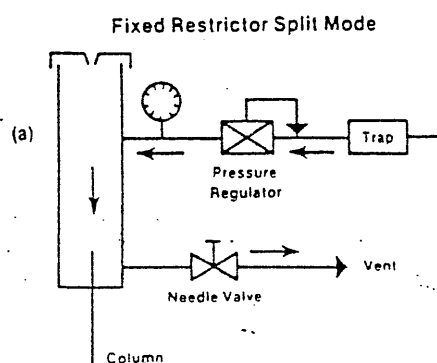
باعث می شود که nc20 بطور کامل تبخیر نشود، برای رفع این نقص کافیت از liner های پر شده با پشم شیشه استفاده شود. در صورتیکه Split Ratio پایین باشد، سرعت خطی گاز حامل در liner کم بوده و این امر باعث نفوذ بیشتر nc8 نسبت به nc20 گشته که نتیجه آن جذب بیشتر nc8 و از دست رفتن مقداری از آن توسط Septum Purge خواهد بود. برای کاهش نفوذ می توان از liner های با قطر داخلی کمتر استفاده نمود تا سرعت گاز حامل در محفظه تزریق زیادتر گردد.

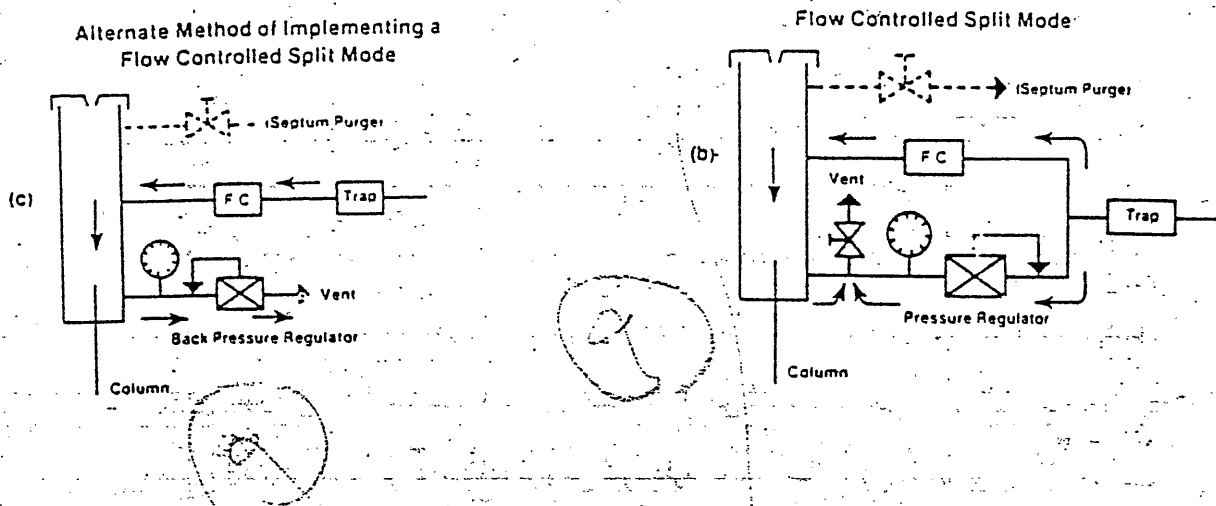
جهت کنترل Split Ratio می توان سه روش نیوماتیکی زیر را مورد استفاده قرار داد.

۱- استفاده از Pressure regulator برای تنظیم سرعت جریان گاز در ستون در این سیستم هر تغییری در فشار ورودی روی سرعت جریان گاز اثر گذاشته و در نتیجه Split Ratio تغییر خواهد کرد. (شکل ۱)

۲- استفاده از Flow Controller: روش پیشنهادی Horning, German فاقد نقص فوق بوده و در این سیستم سرعت جریان گاز ورودی به ستون توسط Flow Controller کنترل می شود و ارتباطی به Pressure regulator ورودی ندارد. (شکل ۲)

۳- استفاده از back pressur regulator: در این سیستم نیز سرعت جریان گاز حامل توسط یک flow controller کنترل می شود و Split Ratio وقتی تغییر خواهد کرد که سرعت جریان گاز تغییر کند (شکل ۳)





۲- Splitless injection: این تکنیک برای آنالیز مقادیر جزئی مورد استفاده قرار می گیرد و از نوع flash vaporization می باشد. در این تکنیک بدو روش عمل reconcentration روی نمونه صورت خواهد گرفت.

۱-۲- اثر حلال (Solvent effect): Grob معتقد بود که اثر حلال بستگی به اجزاء نمونه و حلال مورد استفاده دارد و یکی از پارامترهای مهم درجه حرارت است. اگر درجه حرارت اولیه ستون بالاتر از نقطه جوش حلال باشد reconcentration اتفاق نخواهد افتاد لذا باید درجه حرارت اولیه ستون پایین تر از نقطه جوش حلال باشد.

در این تکنیک 1-3/41 نمونه تزریق می شود و حجم زیاد تزریق باعث Tailing پیک حلال شده در نتیجه اجزائی که بعد از حلال خارج می شوند توسط پیک حلال پوشانده خواهد شد لذا جهت جلوگیری از Tailing، 30-60 ثانیه بعد از تزریق عمل back flush در محفظه تزریق صورت گرفته و

۱۵۰۰ اسفند ۱۳۵۷

قسمتی از حلال به خارج فرستاده می شود.

در صورتیکه این نوع محفظه تزریق در شرایط بینه مورد استفاده قرار گیرد از راندمان بالایی برخوردار خواهد بود.

انتخاب حلال: حلالهای مناسب جهت استفاده در این نوع محفظه تزریق عبارتند از:

متیلن کلراید، کلروفرم، کربن دی سولفاید، دی اتیل اتر، هگزان و ایزواکتان و حلالهای پلاروآروماتیک بطور معمول توصیه نمی شود چون باعث شستن فاز مایع و خارج شدن آن از ستون گردیده و طول عمر ستون را کاهش می دهد به خصوص اگر ستون از نوع chemical bonded نباشد

ولی بطور کلی حلال مناسب با سعی و خطا حاصل می گردد که بستگی به حلالیت نمونه، پلارینه فاز مایع و دتکتوری که مورد استفاده قرار می گیرد دارد. بعنوان مثال متیلن کلراید برای FID مناسب ولی برای ECD مناسب نمی باشد.

جدول زیر درجه حرارت اولیه ستون را برای حلالهای مختلف نشان می دهد.

حلال	نقطه جوش °C	درجه حرارت اولیه ستون °C
متیلن کلراید	41	10-30
کلروفرم	61	25-50
کربن دی سولفاید	46	10-35
دی اتیل اتر	35	10-25
پنتان	36	10-25
هگزان	69	40-60
ایزواکتان	99	70-90

درجه حرارت ستون: براساس نظریه Grob حالت بینه اثر حلال هنگامی حاصل می شود که درجه حرارت اولیه ستون باندازه کافی پایین باشد تا از انتقال سریع حلال به ابتدای ستون جلوگیری شود معمولاً درجه حرارت ستون باید  $10-30^{\circ}\text{C}$  پایین تر از نقطه جوش حلال انتخاب شود.

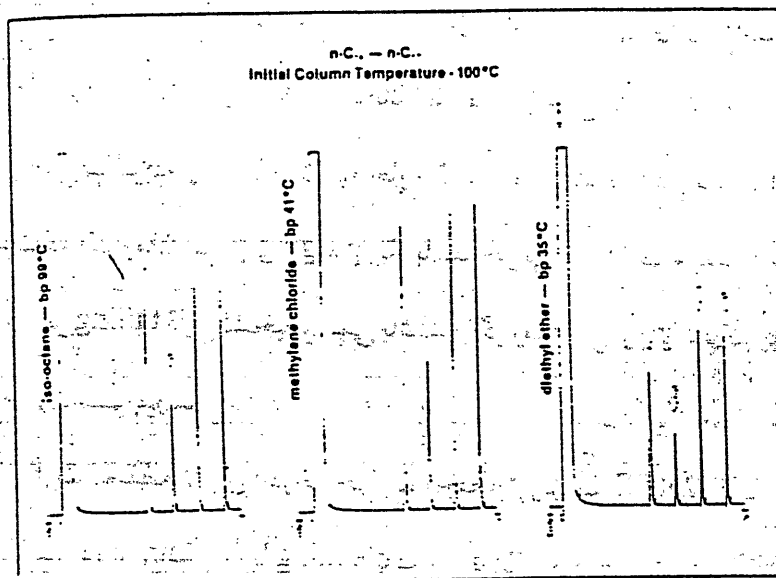
زمان Backflush: بدلیل حجم زیاد تزریق و سرعت جریان کم گاز حامل در محفظه تزریق  $(0.5-2\text{ml/min})$  و نفوذ حلال در محفظه تزریق و septum، پیکهای حلال tail دار می گردد.

برای جلوگیری از عمل Tailing، 20-30 ثانیه بعد از عمل تزریق، در محفظه تزریق backflush با purge صورت گرفته و ۱۰٪ حلال به خارج فرستاده می شود. عدم مزیت این نوع محفظه تزریق در این است که اگر زمان قبل از purging زیاد باشد اجزایی که بلافاصله بعد از حلال از ستون خارج می شوند در اثر tailing قابل تشخیص نمی باشند و اگر زمان قبل از purge کم باشد ممکن است بعضی از اجزاء از دست بروند.

درجه حرارت محفظه تزریق: درجه حرارت محفظه تزریق بین  $200-250^{\circ}\text{C}$  پیشنهاد گردیده ولی در صورت استفاده از septum با bleeding کم می توان درجه حرارت را تا  $300^{\circ}\text{C}$  بالا برد. در صورت آنالیز نمونه هایی که درجه حرارت باعث تجزیه آنها می شود باید درجه حرارت محفظه تزریق را پایین انتخاب نمود.

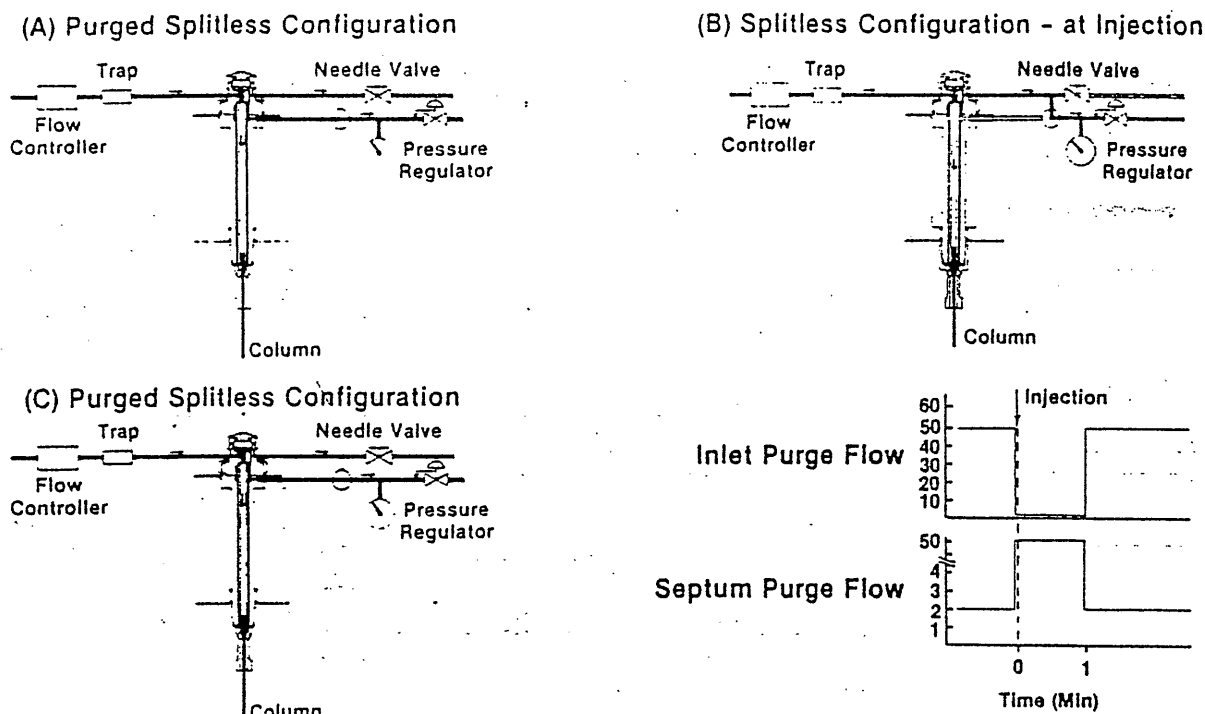
۲-۲- مایع کردن نمونه در ابتدای ستون: در این حالت درجه حرارت اولیه ستون باید به اندازه کافی پایین باشد تا اجزاء نمونه در ابتدای ستون مایع شوند. در کروماتوگرام زیر نمونه ای شامل  $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{17}$  در شرایطی که درجه حرارت اولیه ستون  $100^{\circ}\text{C}$  بوده است به GC تزریق گردیده در این حالت عمل reconcentration با مکانیزم اثر حلال صورت نگرفته چون درجه حرارت اولیه ستون بالاتر از نقطه جوش حلال می باشد در این مکانیزم اجزاء  $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{17}$  در چند سانتیمتر اولیه ستون مایع خواهد شد. معمولاً در ترکیباتی با نقطه جوش  $150^{\circ}\text{C}$  بیشتر از درجه حرارت اولیه ستون عمل مایع

شدن در ابتدای ستون صورت خواهد گرفت.



Cold Trapping in the splitless injection mode

در این نوع محفظه تزریق liner ها معمولاً بدون پشم شیشه و خالی می باشند چون تزریق آرام صورت می گیرد و اغلب 20sec طول می کشد که نمونه به سر ستون برسد و در نتیجه نیاز به افزایش ظرفیت حرارتی نمی باشد. شکل ۶ حالت های مختلف نیوماتیکی این نوع محفظه تزریق را نشان می دهد.



(۳- Direct injection: این نوع تزریق معمولاً در مورد ستون های Scot و Megabore (0.4-0.7mm) مورد استفاده قرار می گیرد و نمونه بدون تقسیم وارد ستون می شود و نمونه شامل اجزاء مختلف با غلظت های متفاوت می باشد.) برای این نوع نمونه ها اگر از محفظه تزریق از نوع split مورد استفاده قرار گیرد اجزاء با غلظت کم آشکار نخواهند شد و اگر از نوع splitless بکار برده شود، نمونه باید با حلال مناسب رقیق شود که در این حالت نیز اجزاء با غلظت کم قابل آشکار شدن نخواهد بود. در این نوع محفظه تزریق نمونه داخل liner بصورت بخار درآمده و توسط گاز حامل

وارد ستون می شود و باعث بالا بودن سرعت جریان گاز حامل (15-20ml/min) معمولاً از linerهای باریک استفاده می شود و آلودگی در این سیستم کمتر خواهد بود.

( ۴- Oncolumn injection : در این نوع محفظه تزریق چون نمونه بصورت مایع در ابتدای ستون تزریق می شود (Cold Trapping) نسبت به تکنیک تبخیر آبی (flash vaporization) از مزایای بهتری برخوردار می باشد.)

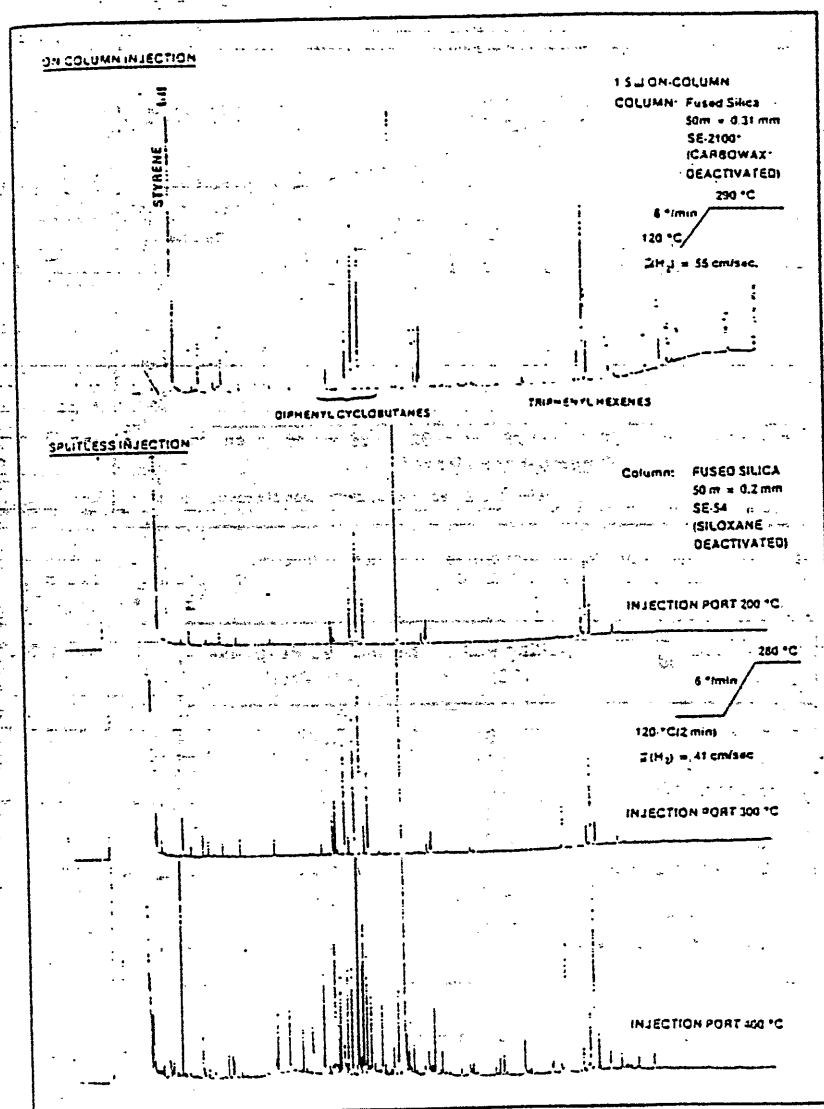
۴-۱- در این تکنیک نمونه مستقیماً در ابتدای ستون تزریق می شود و با مکانیزم اثر حلال (Solvent effect) نمونه در ابتدای ستون تغلیظ می شود و درجه حرارت اولیه ستون در هنگام تزریق نزدیک به نقطه جوش حلال می باشد.

حلالهای مناسب برای این نوع محفظه تزریق در جدول زیر ذکر گردیده است.

حلال	نقطه جوش °C	درجه حرارت اولیه ستون °C
دی اتیل اتر	35	30-45
پنتان	36	30-45
متیلن کلراید	40	35-50
کربن دی سولفاید	46	40-55
هگزان	69	60-80
هپتان	98	90-110
اکتان	125	120-130

اگر درجه حرارت اولیه ستون بالاتر از نقطه جوش حلال باشد، پیش تبخیر (prevolatilization)

حلال در سرنگ اتفاق خواهد افتاد و پیک جزء اصلی از بین خواهد رفت.  
 در این تکنیک بدلیل پایین بودن درجه حرارت اولیه ستون، تجزیه نمونه و جابجایی در اثر حرارت اتفاق نخواهد افتاد.



۲- تبعیض در سرنگ (Syringe discrimination): یکی از منابع خطا در کار کمی تبعیض در سرنگ می باشد که با این تکنیک به حداقل می رسد.

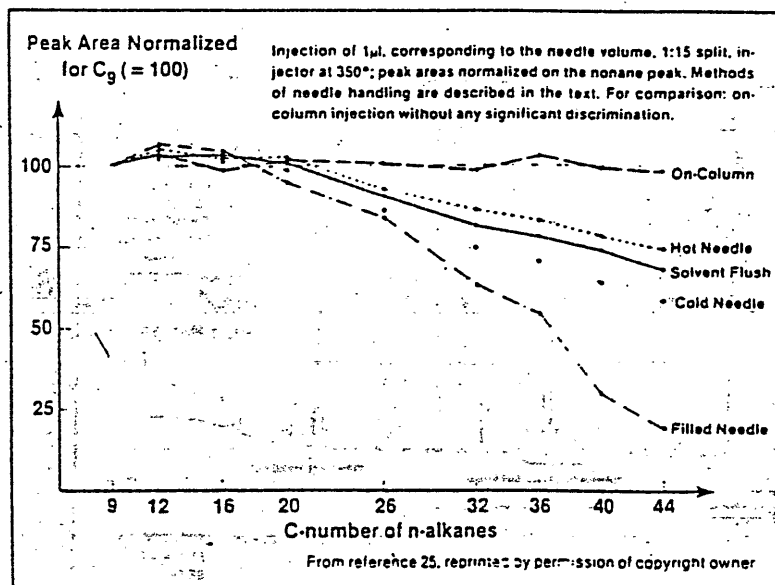


Figure 3-12. Discrimination of alkanes with different injection techniques

Compound	Boiling Point (°C)	Normalized Response (Amt/Area)
Dodecane (12)	216°	1.000
Hexadecane (16)	287°	1.013
Elcosane (20)	344°	.999
Tetracosane (24)	391°	.995
Octacosane (28)	432°	1.015
Dotriacontane (32)	468°	1.021
Hexatriacontane (36)	498°	1.027
Tetracontane (40)	525°	1.020
Tetratetracontane (44)	548°	1.021

Figure 3-13. Response factors (relative to dodecane) for high boiling normal hydrocarbons using on-column injection

۳- در این تکنیک چون Sample Splitling وجود ندارد در نتیجه تبعیض در اثر تقسیم (Split discrimination) اتفاق نخواهد افتاد.

۴- حلال زیاد لازم نیست.

۵- این تکنیک نیاز به استفاده از Septum ندارد نتیجتاً آلودگی محفظه تزریق را بشدت کاهش می دهد. سیستم ورودی در این تکنیک باید از هوای آزمایشگاه کاملاً ایزوله باشد بهمین جهت از شیرهایی استفاده می کنند که duckbill نامیده می شود.

این شیردارای دو صفحه است که توسط فشار اعمال شده در محفظه تزریق بیکدیگر پرس شده و کاملاً Seal می باشد و سوزن سرنگ بین آنها قرار گرفته و تا مدت زمان عمل تزریق بطور Seal باقی می ماند.

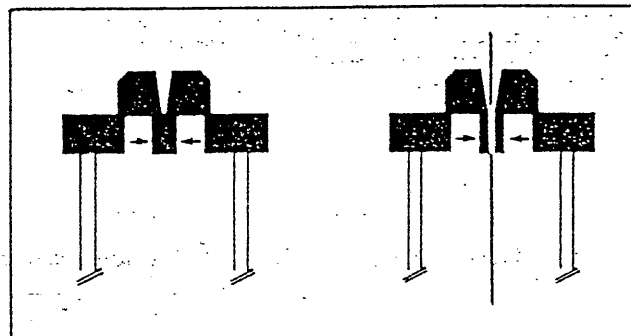


Figure 3-14. A cross section of a "duck bill valve" used to isolate the chromatographic system. The arrows show how the inlet pressure serves to seal the valve.

رعایت نکات زیر در مورد تکنیک on-column ضروری است.

۱- در ردیف قرار گرفتن سوزن سرنگ و ستون و هم خوانی قطر داخلی ستون و قطر خارجی سوزن

## سرعت تزریق از discrimination جلوگیری می کند تبعیض

۲- سرعت تزریق یکی از پارامترهای مهم در تکنیک on-column می باشد. Grobe و دیگران معتقد بودند، تزریق باید هر چه ممکن است سریع صورت گیرد. در صورت تزریق آهسته ممکن است قسمتی از نمونه در اثر چسبیدن به سوزن سرنگ از بین برود در حالیکه در تزریق سریع، نمونه در ستون Spray می شود و از تبعیض جلوگیری می کند.

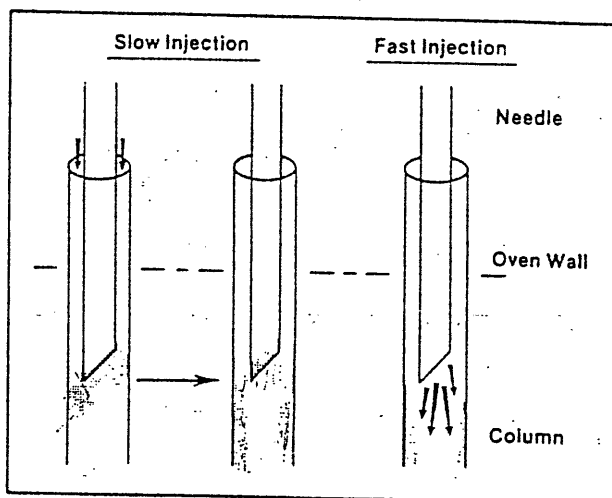


Figure 3-17. This diagram shows that by rapidly injecting the sample, the possibility of sample "coating" the outside of the needle is eliminated. The sample is condensed on the column at a point well away from the needle.

۳- نمونه باید عاری از مواد غیر فرار باشد در صورت استفاده از

bonded phase fused silica column می توان مواد غیر فرار را با یک حلال مناسب از محیط

عمل خارج کرد.

### آشکار سازها: (Detectors)

آشکار سازها به دو دسته تقسیم می شوند.

۱- انتگرالی

۲- دیفرانسیلی

در آشکارسازهای انتگرالی عکس العمل آنها متناسب با جرم کل جزء خارج شده از آشکارساز می باشد. وقتی گاز حامل به تنهایی در سیستم جریان دارد خط مبدا مستقیم بوده و وقتی گاز حامل با نمونه عبور می کند متناسب با جرم کل هر جزء یک پله تشکیل می شود.

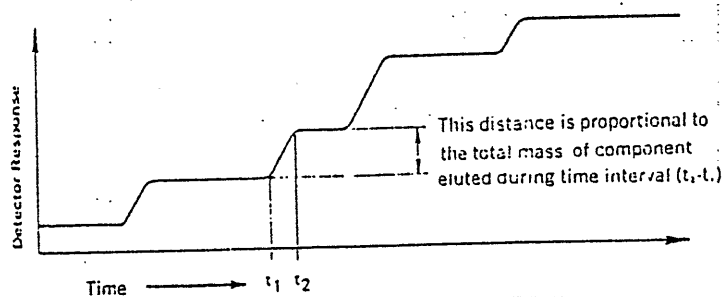


FIGURE V-1—INTEGRAL CHROMATOGRAM

$A$  متناسب با جرم کل جزء خارج شده در زمان  $t_2 - t_1$  می باشد.

(در آشکارسازهای دیفرانسیلی عکس العمل آنها متناسب با غلظت و یا مقدار جزء خارج شده از آشکارساز می باشد بعنوان مثال در آشکارساز قابلیت هدایت گرمایی (TCD) عکس العمل آشکارساز متناسب با غلظت عبوری و در آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (FID) عکس العمل متناسب با مقدار جزء عبوری در واحد زمان از آشکارساز می باشد.)  
کروماتوگرام حاصله از این آشکارسازها به شکل پیک گوسین بوده و سطح زیر پیک متناسب با مقدار هر جزء می باشد و از دقت بیشتری برخوردار است.

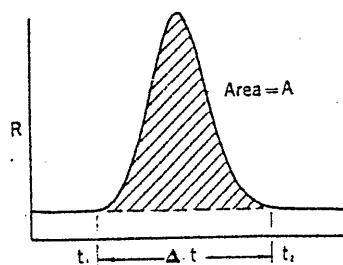


FIGURE V-3—DETECTOR RESPONSE VS. TIME

همانطوریکه قبلاً ذکر شد در آشکارساز قابلیت هدایت گرمایی (TCD) عکس العمل متناسب با غلظت عبوری از آشکارساز می باشد.

$$R = K_1 C$$

$$A = \int R dt = \int_{t_i}^{t_f} K_1 C dt = K_1 C \int_{t_i}^{t_f} dt = K_1 C \Delta T$$

$$C = \frac{m}{V} \Rightarrow A = K_1 \frac{m}{V} \Delta T, v = F \cdot t \Rightarrow A = K_1 \frac{m}{F \Delta T} \Delta T$$

$$A = K_1 \frac{m}{F} \quad (I)$$

R: عکس العمل آشکارساز

$K_1$ : ضریب ثابت

A: سطح زیر پیک

C: غلظت

m: جرم جزء

v: حجم

F: سرعت جریان گاز

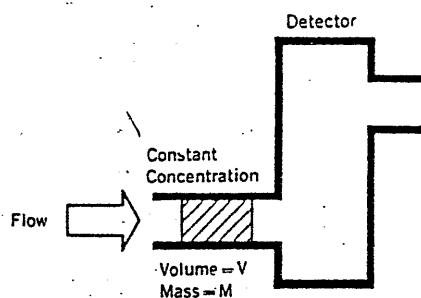
t: زمان

در آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) عکس العمل متناسب مقدار جزء عبوری در واحد زمان می باشد.

$$R = K_2 (dm/dt) \Rightarrow A = \int_{t_i}^{t_f} R dt$$

$$A = \int_{t_i}^{t_f} K_2 \frac{dm}{dt} dt \Rightarrow A = K_2 m \quad (II)$$

مقایسه دو فرمول I و II نشان می دهد که سطح زیر پیک در آشکارساز قابلیت هدایت گرمایی با عکس سرعت جریان گاز حامل متناسب بوده لذا ثابت بودن سرعت جریان گاز در این آشکارساز



امری ضروری است.

(مینیم حد قابل آشکارشدن : برابر است با مقداری است که در آن عکس العمل آشکارساز دویز برابر پارازیت (Nois) باشد.

قابلیت هدایت گرمایی (TCD) : Thermal Conductivity Detector

اساس این آشکارساز بر روی درجه از دست دادن حرارت از فیلامانها به گاز اطراف خود می باشد و از دست دادن حرارت بستگی به ترکیب گاز دارد. انتقال حرارت از فیلامانها به گاز اطراف بطریق زیر صورت می گیرد.

۱- هدایت (Conduction)

۲- جابجایی (Convection)

۳- تشعشعی (Radiation)

۴- تماس فلزی (Metal Contact)

انتقال حرارت به صورتهای 2,3,4 قابل اغماض بوده و فقط از طریق هدایت عمل صورت خواهد گرفت. انتقال حرارت به طریق هدایت از برخورد ملکولهای گاز به فیلامان صورت می گیرد هر چه برخورد در واحد زمان بیشتر باشد انتقال حرارت بیشتر خواهد بود. هر چه دانسیته گاز کمتر باشد سرعت برخورد ملکولهای گاز به فیلامان زیادتر خواهد شد بهمین جهت قابلیت هدایت گرمایی هلیوم و هیدروژن بیشتر از نیتروژن و آرگون می باشد.

معمولاً جنس فیلامانها از پلاتین، تنگستن و نیکل و یا آلیاژی از تنگستن می باشد. ( قابلیت هدایت گرمایی بعضی از گازها در جدول زیر نشان داده شده است.

یکی از دلایل برگزیدن هلیوم بعنوان گاز حامل نسبت به نیتروژن و آرگون

نوع گاز	$\lambda \times 10^5$ در صفر درجه	وزن ملکولی
H <sub>2</sub>	41.2	2
He	34.8	4
CH <sub>4</sub>	7.2	16
N <sub>2</sub>	5.8	28

چهار فیلامان  $R_1, R_2, S_2, S_1$  دارای مقاومت و درجه حرارت یکسان می باشند و پل در حال تعادل است. وقتی گاز حامل به تنهایی در سیستم جریان دارد خط مبدا کاملاً مستقیم می باشد و وقتی گاز حامل با نمونه از فیلامان ها عبور می کند باعث تغییر مقاومت فیلامانها پل از حال تعادل خارج شده که نتیجه آن یک سیگنال روی ثبات می باشد.

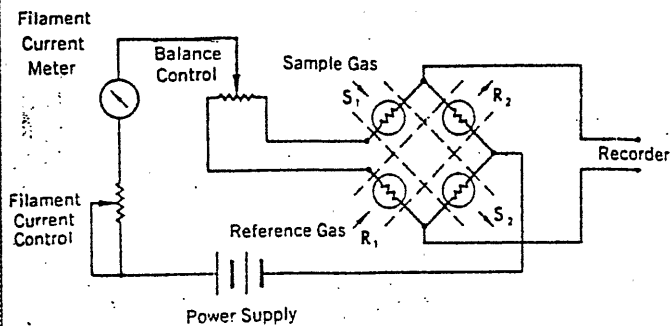


FIGURE V-8—T.C. WHEATSTONE BRIDGE CIRCUIT

#### 4. Factors affecting sensitivity

Equation (17) gives the sensitivity of a TC cell in terms of the cell parameters:

$$(17) S = K \cdot I^2 \cdot R \cdot \frac{(\lambda_c - \lambda_s)}{\lambda_c} (T_f - T_b)$$

where: S = sensitivity  
 K = cell constant dependent on geometry  
 I = filament current  
 R = filament resistance  
 $\lambda_c$  = thermal conductivity of carrier gas  
 $\lambda_s$  = thermal conductivity of sample gas  
 $T_f$  = temperature of filament  
 $T_b$  = temperature of detector block

حساسیت این آشکارساز را می توان از رابطه زیر محاسبه نمود.

$$S = KI^2 R \frac{\lambda_c - \lambda_s}{\lambda_c} (T_f - T_b)$$

S: حساسیت آشکارساز

K: ثابت سل

I: جریان عبوری از فیلامان

$\lambda_c$ : قابلیت هدایت گرمایی گاز حامل

$\lambda_s$ : قابلیت هدایت گرمایی نمونه

$T_f$ : درجه حرارت فیلامان

$T_b$ : درجه حرارت محفظه آشکارساز

### عوامل مؤثر در حساسیت آشکارساز:

۱- جریان الکتریکی: هر چه I زیاد شود حساسیت زیادتر خواهد شد ولی افزایش بیش از حد باعث

سوختن فیلامانها خواهد شد.

۲- گاز حامل: هر چه قابلیت هدایت گرمایی گاز حامل بیشتر باشد حساسیت بیشتر خواهد شد

بهمن جهت گاز هلیوم و هیدروژن برای این آشکارساز مناسب می باشد ولی هیدروژن بدلیل قابل

انفجار بودن کمتر مورد استفاده قرار می گیرد.

۳- درجه حرارت: افزایش شدت جریان باعث افزایش درجه حرارت فیلامان ها ( $T_f$ ) شده که نتیجه

آن افزایش حساسیت آشکارساز می باشد (در هر حال لازم است درجه حرارت محفظه آشکارساز

( $T_b$ ) تا حد ممکن پایین نگهداشته شود تا اختلاف  $T_f - T_b$  افزایش یابد بنابراین برای بالا بردن

حساسیت آشکارساز باید شدت جریان را افزایش داده، درجه حرارت محفظه آشکارساز تا حد

ممکن پایین انتخاب شود و گاز حامل مورد استفاده بالاترین قابلیت هدایت گرمایی را دارا باشد.

رعایت نکات زیر هنگام کار با TCD ضروری است.

۱- قبل از روشن کردن آشکارساز گاز حامل را در سرویس قرار داده و از خروج گاز از خروجی آشکارساز مطمئن شوید.

۲- هنگام خاموش کردن دستگاه، ابتدا جریان فیلامانها را قطع کرده اجازه دهید درجه حرارت آشکارساز پایین آید سپس جریان گاز را قطع کنید.

۳- هنگام تعویض ستون، یا Septum و یا هر تغییر دیگر جریان عبوری از فیلامانها را قطع کنید چون وجود اکسیژن باعث اکسیده شده فیلامانها گشته، حساسیت آشکارساز را کم خواهد کرد.

۴- تزریق نمونه هایی نظیر اسید کلریدریک، الکیل هالیدها و ترکیبات خورنده به آشکارساز صدمه خواهد زد.

### آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (FID) : Flame Ionization Detector

اساس این آشکارساز بر روی قابلیت هدایت الکتریکی گاز که بستگی به ذرات باردار دارد قرار دارد. گاز خروجی از ستون همراه با نمونه بین دو الکترود وارد شده، یونیزه می شوند.

عمل یونیزاسیون در شعله بدرستی روشن نیست و ممکن است یکی از حالت های زیر اتفاق بیافتد.

۱- تشکیل یون  $H_3O^+$  و اگزوترمیک بودن فعل و انفعال باعث عمل یونیزاسیون می شود.

۲- یونیزاسیون توسط شعله ایجاد شده در آشکارساز.

۳- تشکیل رادیکال آزاد که اگزوترمیک می باشد باعث عمل یونیزاسیون می شود.

بهر حال در اثر یونیزاسیون یک میکرو جریان بوجود آمده که پس از تقویت توسط یک الکترومتر بصورت یک سیگنال به ثبت فرستاده می شود.

فاصله بین دو الکتروود مانند یک متناوب متغیر عمل کرده و مقدار مقاومت از روی تعداد ذرات باردار معین می شود. شعله ایجاد شده در این آشکارساز حاصل مخلوط  $300\text{ml/min}$  هوا و  $30\text{ml/min}$  هیدروژن می باشد.

ناخالصی های موجود در گاز حامل و bleeding ستون همیشه یک جریان ثابتی از ذرات باردار بین دو الکتروود ایجاد می نماید ( $I'$ ) که به جریان زمینه (background Current) موسوم می باشد که معمولاً برای حذف این جریان از Bucking Voltage استفاده می شود تا خط مبدا بدون پارازیت باشد.

این آشکارساز نسبت به تمام اجزاء باستانی ترکیبات ذکر شده در جدول زیر حساس می باشد و عکس العمل نشان می دهد.

He	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
Ar	No	H <sub>2</sub> O
Kr	No <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>
O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	
CS <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
COS	CO	

شکل زیر شمای ساده این آشکارساز را نشان می دهد.

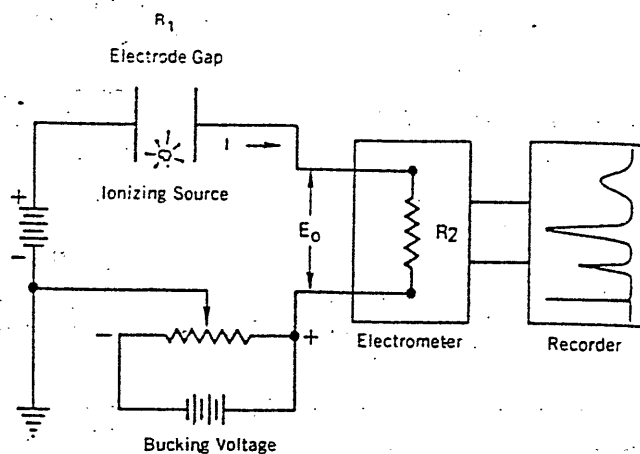


FIGURE V-9—SCHEMATIC IONIZATION DETECTOR CIRCUIT

برای استفاده از این آشکارساز در ماکزیمم حساسیت، نیاز به بهینه کرده سرعت جریان گازهای هوا و هیدروژن می باشد که معمولاً 30ml/min هیدروژن و 300ml/min هوا می باشد و دامنه خطی آشکارساز  $10^7$  می باشد.

## آلوده شدن FiD و تمیز کردن آن:

آلودگی در این آشکارساز به سه دسته تقسیم می شوند

۱- آلوده شدن توسط فاز مایع

۲- آلوده شدن در اثر استفاده از حلالهایی نظیر بنزن و تولوئن

۳- آلوده شدن توسط آب

\* فازهای مایع سیلیکونی به دلیل تشکیل  $\text{SiO}_2$  در شعله باعث آلوده شدن این آشکارساز شده و وجود ذرات  $\text{SiO}_2$  در قسمتهای Jet و Collector Ion سبب نوساناتی در خط مبدا خواهد شد در چنین مواردی باید دکتور را باز کرده قسمت های آلوده شده را با حلال مناسب و یا سمباده نرم تمیز نمود.

\* استفاده از حلالهایی نظیر بنزن و تولوئن در شعله ایجاد دوده نموده و آلوده شدن قسمتهای مختلف سبب نوساناتی در خط مبدا خواهد شد که باید آشکارساز تمیز گردد.

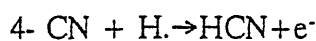
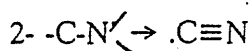
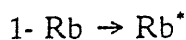
\* در صورت پلین بودن درجه حرارت آشکارساز آب تشکیل شده در شعله آنرا آلوده کرده که برای رفع آن کفایت درجه حرارت آشکارساز بالاتر از  $120^\circ\text{C}$  انتخاب شود.

## آشکارساز نیتروژن - فسفر: Nitrogen Phosphorous Detector (NPD)

NPD از خانواده FiD بوده با این تفاوت که در FiD سرعت جریان گاز هیدروژن زیاد و شعله وجود دارد در حالیکه در NPD سرعت جریان گاز هیدروژن کم و شعله وجود ندارد.

غلظت کم هیدروژن در این آشکارساز باعث پیرولیز نمونه و تشکیل یک محصول میانی (intermediat product) پایدار از ازت و فسفر می نماید. اتمهای تحریر شده روییدیم از سطح داغ Beed آزاد گردیده با محصولات میانی واکنش می دهند و تولید کاتیون روییدیم  $\text{Rb}^+$  و آنیون

فسفر و ازت می نماید.  $Rb^+$  به bead برگشته و آنیونیای فسفردار و ازت دار به Collector electrode خواهند رفت.



استفاده از حلالهای متانول، اتانول، آب، ترکیبات هالوژندار باعث کوتاه شدن عمر bead خواهد شد.

سرعت جریان گازها در حالت NP mode

$$Air = 100ml/min$$

$$H_2 = 1-3ml/min$$

در حالت P mode

$$Air = 270-290ml/min$$

$$H_2 = 36-44ml/min$$

در این حالت عمل احتراق صورت می گیرد و Rich flame می باشد.

\* این آشکارساز نسبت به ترکیبات فسفردار و نیتروژن دار حساس می باشد.

\* NPD تقریباً 500 برابر نسبت به ترکیبات فسفردار در FiD حساس تر است.

\* NPD تقریباً 50 برابر نسبت به ترکیبات ازت دار در FiD حساس تر است.

\* ceramic bead از سولفات روییدیم ساخته شده و جهت انجام اکسیداسیون بین  $600-1000^\circ C$

گرم می شود.

\* عمل گرم شدن bead توسط Coil موجود در سرامیک صورت می گیرد.

- \* سطح bead برای تشکیل یونهای فسفر و ازت مانند یک کاتالیست Selective عمل می کند در حالیکه برای تشکیل یونهای کربن بصورت خیلی ضعیف عمل می کند.
- \* حساسیت NPD بستگی به درجه حرارت bead دارد.
- \* Selectivity این آشکارساز بستگی به سرعت جریان گاز هیدروژن دارد.

### اصول آشکارساز جذب الکترون (Electron Capture Detector):

ذرات رادیو اکتیو خارج شده از  $Ni^{63}$  باعث یونیزه شدن گاز حامل نیتروژن یا آرگون - متان شده و تولید یونهای مثبت و الکترون می نماید. الکترون آزاد ایجاد یک جریان زمینه (background current) پایدار در طول cell می نماید.

وقتی نمونه وارد سل می شود قسمتی از الکترونها را جذب نموده و باعث کاهش الکترون می شود که نتیجه آن یک سیگنال روی ثبات می باشد.

این آشکارساز بطریق pulsed voltage عمل می کند. فرکانس Pulse ها وقتی تنها گاز حامل عبور

می کند توسط الکترومتر تنظیم شده و بعنوان جریان شاهد نامیده می شود (reference current) و

به  $F_0$  نمایش داده می شود. وقتی نمونه وارد سل می شود جریان کاهش یافته الکترومتر، فرکانس

Pulse ها را افزایش داده تا جریان به حالت جریان شاهد برگردد ( $F_s$ ) اختلاف بین  $F_0$  و  $F_s$  متناسب

با غلظت نمونه می باشد. این آشکارساز نسبت به ترکیبات هالوژنه، فلوئور، کلر، برم، آنتراسن،

استروئیدها، نیتروبنزن، فنل ها، اکسالاتها و دای هایدروپیریدین عکس العمل نشان می دهد.

## بهینه سازی آشکارساز جذب الکترون:

\* گاز حامل مورد استفاده در این آشکارساز نیتروژن یا آرگون - متان می باشد معمولاً از گاز هلیوم استفاده نمی شود مگر اینکه ستون موئین استفاده گردد در آنصورت نیز از Make Up گاز نیتروژن استفاده می کند.

\* این آشکارساز از خانواده TCD بوده و عکس العمل متناسب با غلظت عبوری از آشکارساز می باشد بهمین جهت سرعت جریان گاز حامل باید ثابت باشد.

\* وجود هر گونه نشی در سیستم باعث نفوذ اکسیژن گردیده و فرکانس پایه را افزایش می دهد (base frequency) ( $F_0$ ) و باعث کاهش دامنه خطی خواهد شد.

\* استفاده از گاز حامل عاری از اکسیژن و آب امری ضروری است.

\* این آشکارساز براحتی آلوده شده و کاهش الکترون، افزایش فرکانس پایه ( $F_0$ ) و کاهش دامنه خطی را به همراه خواهد داشت.

\* راههای جلوگیری از آلودگی بالا بردن درجه حرارت آشکارساز تا  $350^{\circ}\text{C}$ ، خالی نگهداشتن ستون (حدود ۲ اینچ) در طرفی که به آشکارساز وصل می شود تا بالا بردن درجه حرارت باعث degradation فاز مایع نشود.

## (آنالیز کمی (Quantitative Analysis))

بعد از شناسایی اجزاء نمونه، می توان با یکی از روشهای زیر میزان هر یک از اجزاء را محاسبه نمود.

۱- Area normalization: برای محاسبه درصد اجزاء سربهای همولگ که دارای نقطه جوش نزدیک بهم می باشند از این متد استفاده می شود در ضمن باید خاطر نشان نمود که در این روش فرض براینستکه تمام اجزاء از ستون خارج شده باشند و عکس العمل دتکتور نیز نسبت به تمام اجزاء یکسان می باشد.

برای نمونه های هیدروکربوری در صورت استفاده از FID مشروط براینکه تمام اجزاء از ستون خارج شده باشند می توان درصد سطح زیر پیک را (Area%) را معادل درصد وزنی دانست

$$A\% = \frac{\text{سطح زیر پیک جزء A}}{\text{مجموع سطوح زیر پیک تمام اجزاء}} \times 100$$

درصد جزء A

۲- Corrected Area normalization:

با توجه به یکسان نبودن عکس العمل دتکتور (Detector response) نسبت به اجزاء نمونه، روش ۱ نمی تواند دقیق باشد و باید response factor را برای هر جزء محاسبه نمود. در این روش که بیشتر برای گازها مورد استفاده قرار می گیرد فاکتور را می توان بدو طریق محاسبه نمود.

## ۲-۱: انتخاب یکی از اجزاء نمونه بعنوان شاخص

در این روش نمونه استاندارد گازی را که درصد اجزاء آن مشخص می باشد (بعنوان مثال  $C_1 \sim C_5$ ) به دستگاه تزریق کرده و جزء  $C_3$  را بعنوان شاخص در نظر گرفته و از رابطه زیر فاکتور هر جزء محاسبه می شود.

$$\text{Mole correction Factor } F_i = \frac{\text{سطح زیر پیک همان جزء / غلظت هر جزء}}{\text{سطح زیر پیک جزء شاخص / غلظت جزء شاخص}}$$

$$F_{Ci} = \frac{C_1 \text{ غلظت} / C_1 \text{ پیک}}{C_3 \text{ غلظت} / C_3 \text{ پیک}}$$

بعنوان مثال

۲-۲: استفاده از فرمول زیر

$$F_i = \frac{C_i}{A_i}$$

 $C_i$ : غلظت در جزء در مخلوط گازی استاندارد $A_i$ : سطح زیر پیک هر جزء

بعد از تعیین فاکتور درصد هر جزء از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\text{درصد مولی هر جزء} = \frac{100 \times \text{فاکتور هر جزء} \times \text{سطح زیر پیک هر جزء}}{\text{مجموع (سطح زیر پیک هر جزء} \times \text{فاکتور هر جزء)}} = \frac{A_i \times F_i}{\sum F_i A_i} \times 100$$

۳- internal standard

در این روش که معمولاً برای تعیین غلظت اجزاء نمونه های مایع مورد استفاده قرار می گیرد یک جزء بعنوان استاندارد داخلی به نمونه اضافه می شود.

مشخصات استاندارد داخلی:

۱- جزئی که بعنوان استاندارد داخلی انتخاب می شود نباید از اجزاء موجود در نمونه باشد.

۲- جزء انتخاب شده باید معمولاً از نظر ساختمانی شبیه جزء مورد اندازه گیری باشد.

۳- پیک جزء انتخاب شده باید متقارن و تداخلی با پیکهای اجزاء نمونه نداشته باشد.

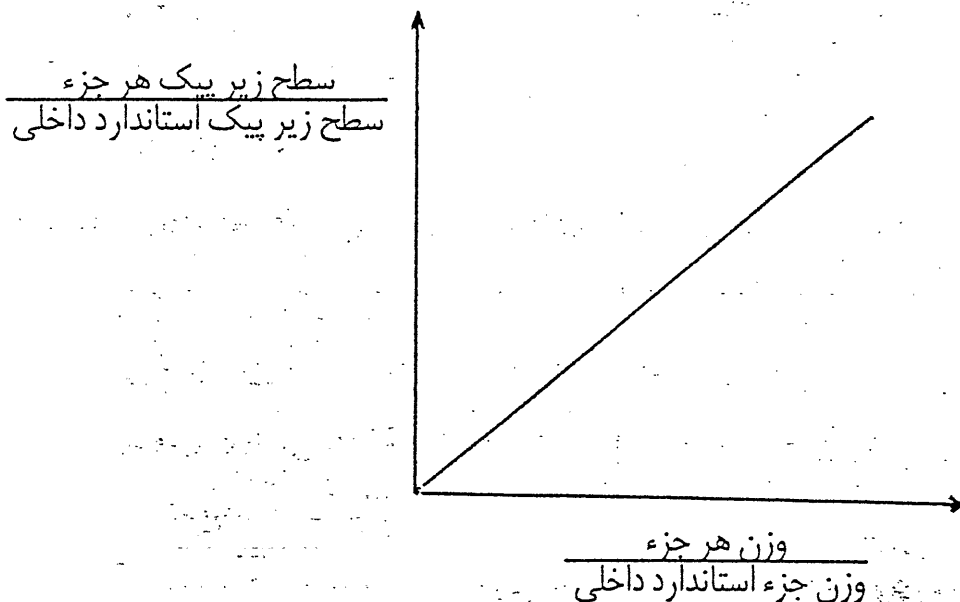
۳-۱- منحنی کالیبراسیون (calibration curve)

استانداردهای مختلفی از جزء مورد اندازه گیری و استاندارد داخلی ساخته به دستگاه GC تزریق

نموده منحنی کالیبراسیون را بر حسب  $\frac{\text{وزن هر جزء}}{\text{وزن استاندارد داخلی}}$  و  $\frac{\text{سطح زیر پیک هر جزء}}{\text{سطح زیر پیک استاندارد داخلی}}$  رسم نماید.

درود بر شما

سازمان پژوهش



بعد از رسم منحنی کالیبراسیون به نمونه مجهول نیز به میزان معین استاندارد داخلی اضافه کرده به دستگاه GC تزریق نمایید. با استفاده از منحنی کالیبراسیون و در دست داشتن نسبت  $\frac{\text{سطح زیر پیک جزء مورد اندازه گیری}}{\text{وزن جزء نمونه}}$  بدست خواهد آمد که یا  $\frac{\text{سطح زیر پیک جزء استاندارد داخلی}}{\text{وزن جزء استاندارد داخلی}}$  مشخص بودن وزن استاندارد داخلی در نمونه می توان غلظت جزء مورد نظر را در نمونه محاسبه نمود.

۲-۳- استفاده از فرمولهای زیر

$$F_i = \frac{W_{st} \times A_{in.st}}{A_{st} \times W_{in.st}} \quad (I)$$

$$wt\% = \frac{A_i \times F_i \times W_{in.st}}{W_i \times A_{in.st}} \times 100 \quad (II)$$

$W_{st}$ : وزن جزء استاندارد

$A_{st}$ : سطح زیر پیک جزء استاندارد

$W_{in.st}$ : وزن استاندارد داخلی

$A_{in.st}$ : سطح زیر پیک استاندارد داخلی

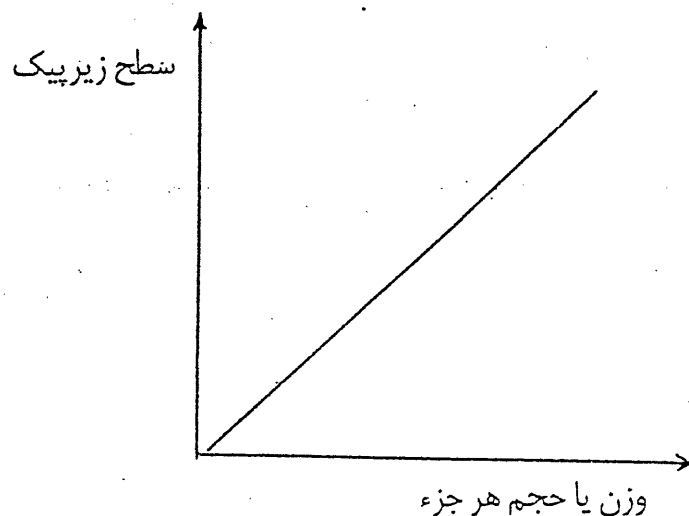
$A_i$ : سطح زیر پیک جزء مجهول در نمونه

$F_i$ : فاکتور جزء مورد اندازه گیری

$W_i$ : وزن نمونه

به منظور تعیین فاکتور، استاندارد دقیقی از جزء مورد اندازه گیری و استاندارد داخلی تهیه نموده بعد از تزریق به GC با استفاده از رابطه I فاکتور جزء مربوطه محاسبه می شود به نمونه مجهول نیز میزان دقیقی از استاندارد داخلی اضافه کرده بعد از تزریق به GC با استفاده از رابطه II درصد هر جزء محاسبه می شود.

۴- external standard: در این روش وزنها و یا حجمهای مختلفی از نمونه استاندارد به GC تزریق کرده منحنی کالیبراسیون را بر حسب وزن یا حجم نسبت سطح زیر پیک رسم نمایند.

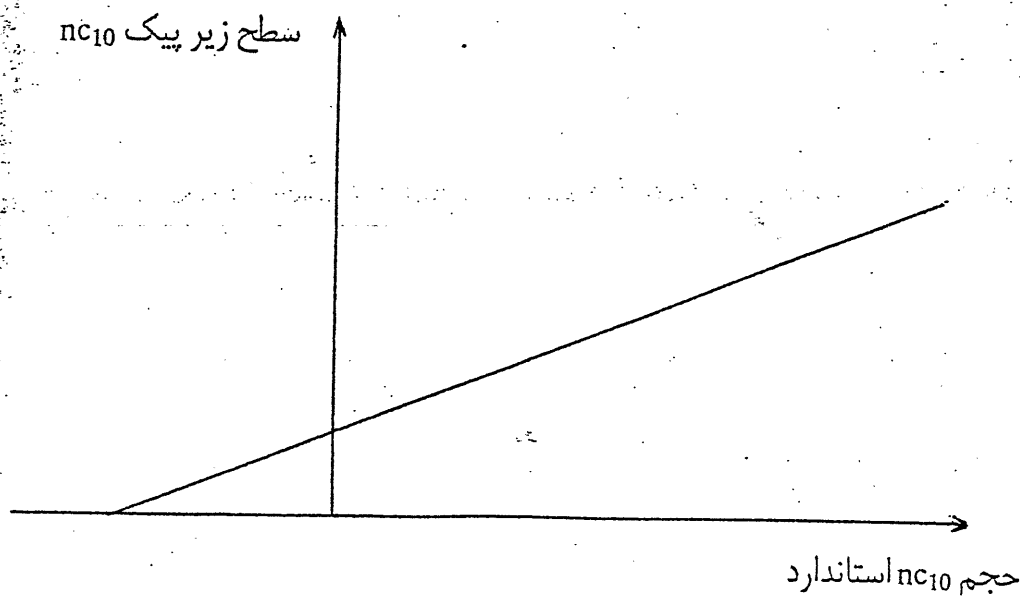


سپس وزن یا جرم دقیقی از نمونه مجهول را به GC تزریق نموده با استفاده از منحنی کالیبراسیون می توان درصد جزء مربوطه را در نمونه محاسبه نمود.

#### ۵- Standard Addition:

در این روش با اضافه کردن جزء استاندارد مورد اندازه گیری به نمونه در یک حجم معین و رسم منحنی کالیبراسیون غلظت جزء مربوطه محاسبه خواهد شد.

بعنوان مثال برای اندازه گیری  $nc_{10}$  در یک برش نفتی، حجم معینی از نمونه را بطور یکسان در ۴ بالن ژوژه ریخته به هر یک از آنها  $0, 10, 20, 40 \mu l$  از  $nc_{10}$  استاندارد اضافه کرده پس از به حجم رساندن با یک حلال هر یک را با حجم یکسان به GC تزریق نمایید. بعد از رسم منحنی کالیبراسیون، محل تلاقی خط رسم شده با محور  $x$  ها غلظت  $nc_{10}$  در نمونه را مشخص می نماید.



مراجع

1- Basic Gas Chromatography

M.M. McNair and E.J. Bonelli

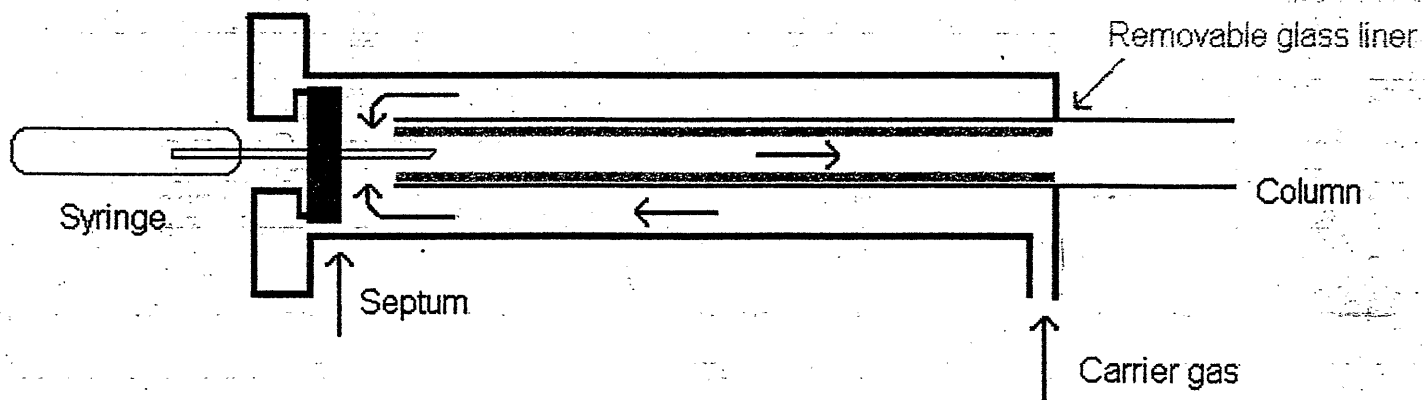
2- High Resolution Gas chromatography

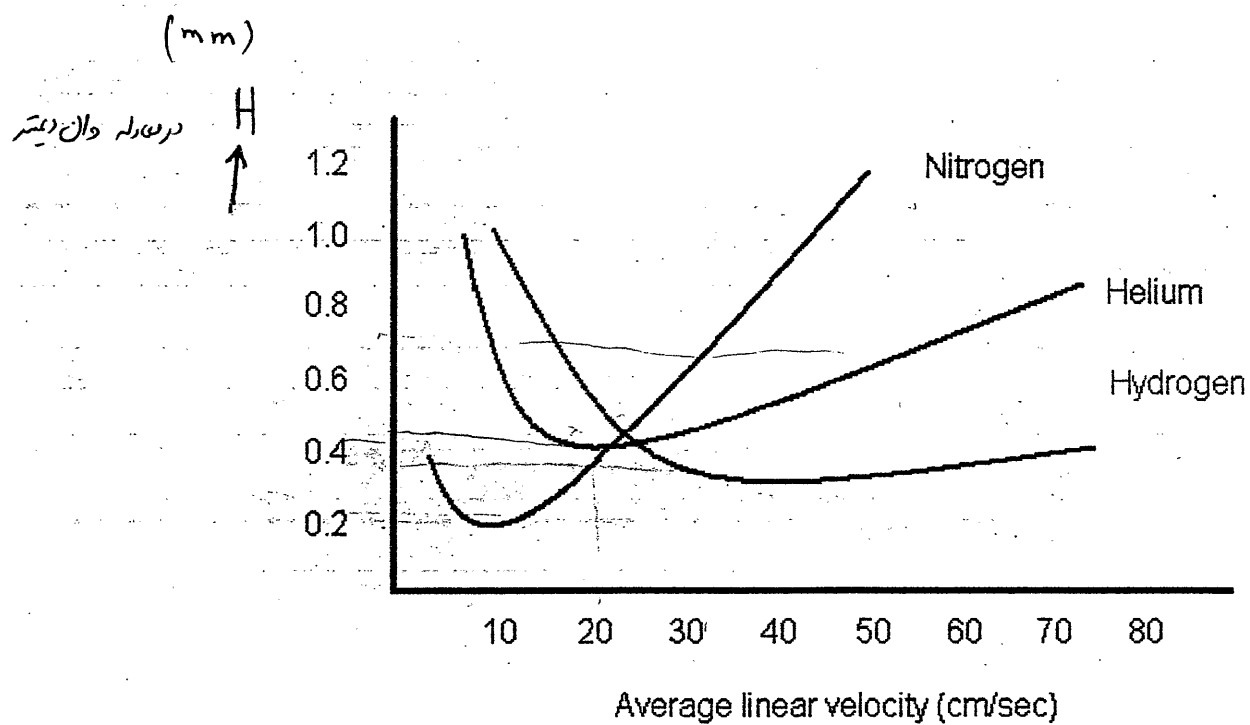
R.R. Freeman

3- Principles and Practices of

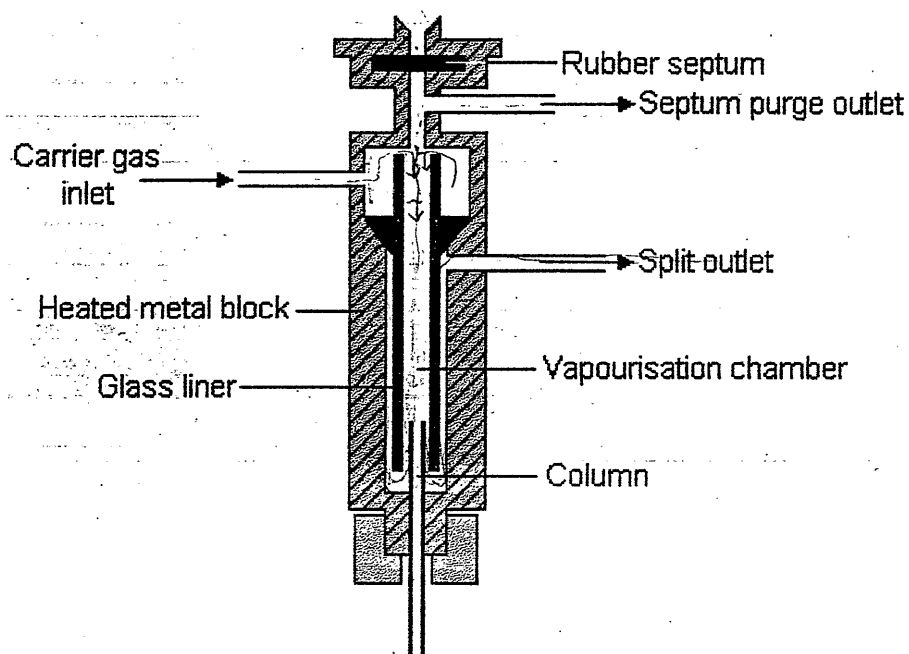
Capillary Gas chromatography

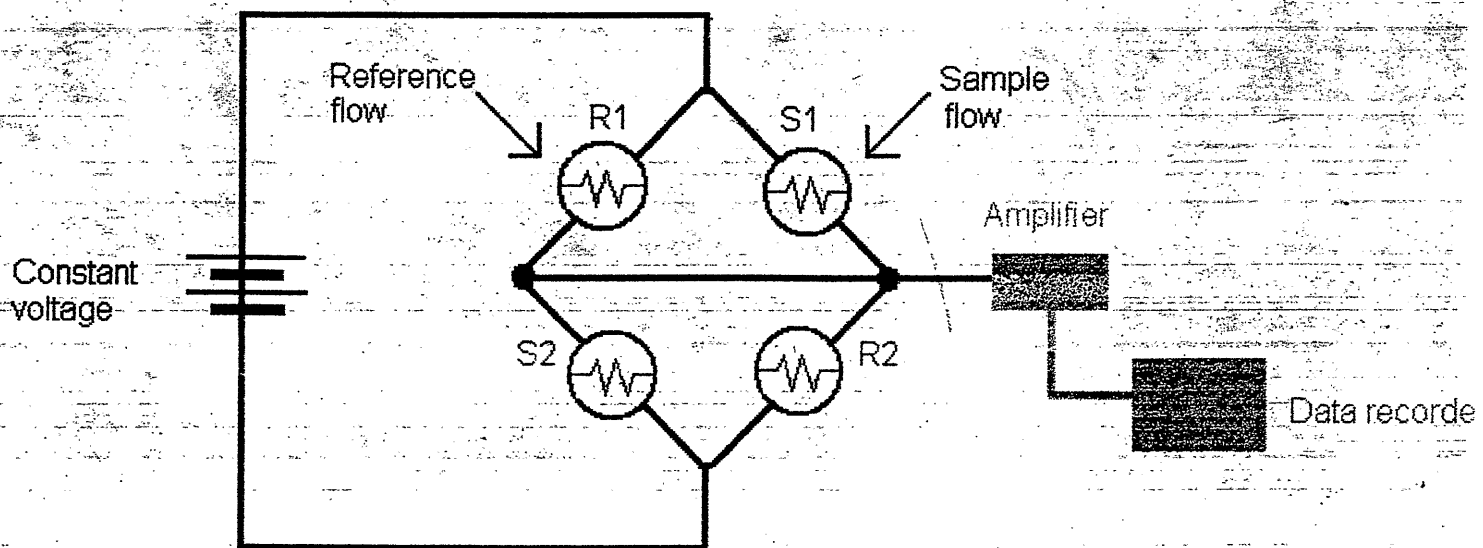
by Drs. B. G. J. Baars

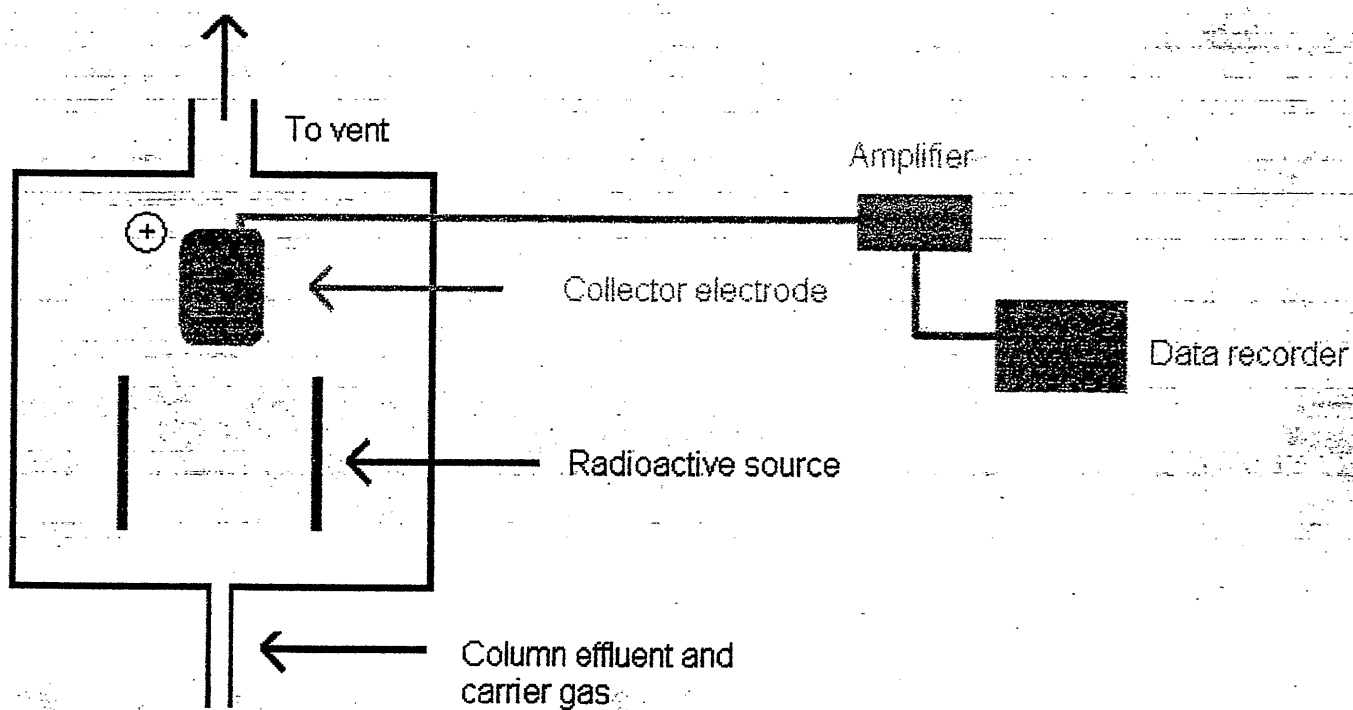


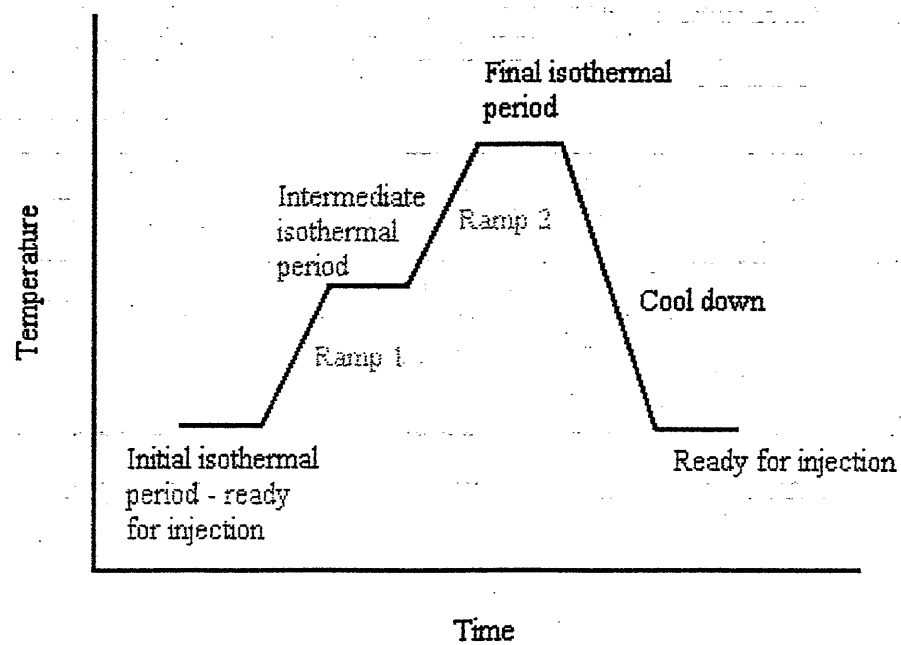


## The split / splitless injector

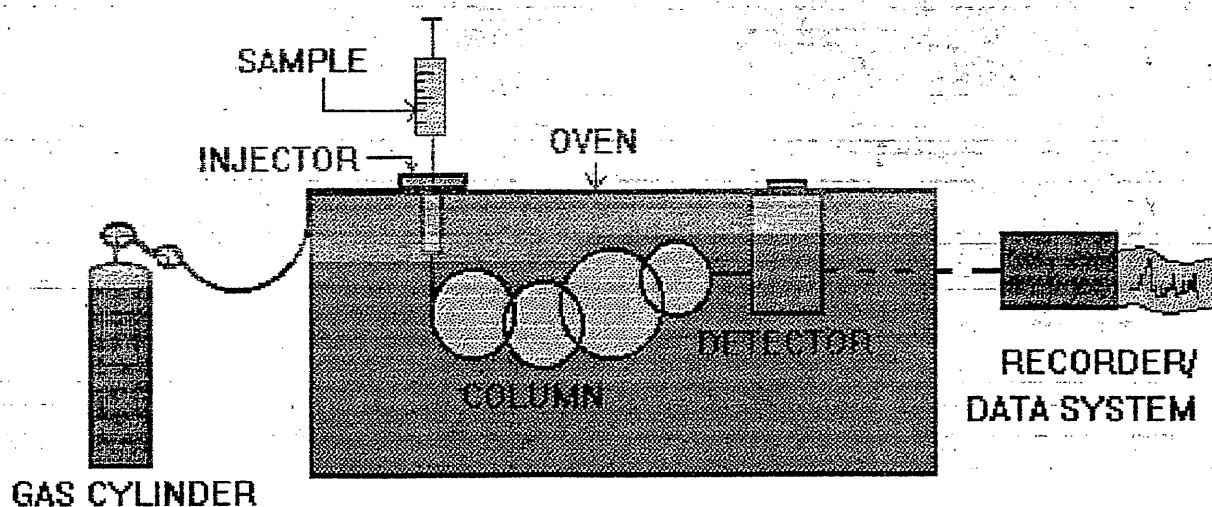








# GAS CHROMATOGRAPHY



Reference stream

Sample stream

Outlet

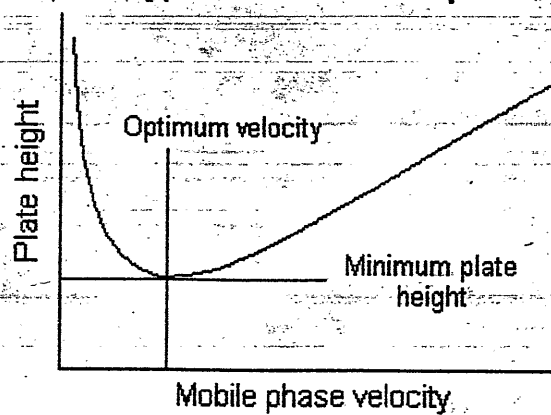
Outlet

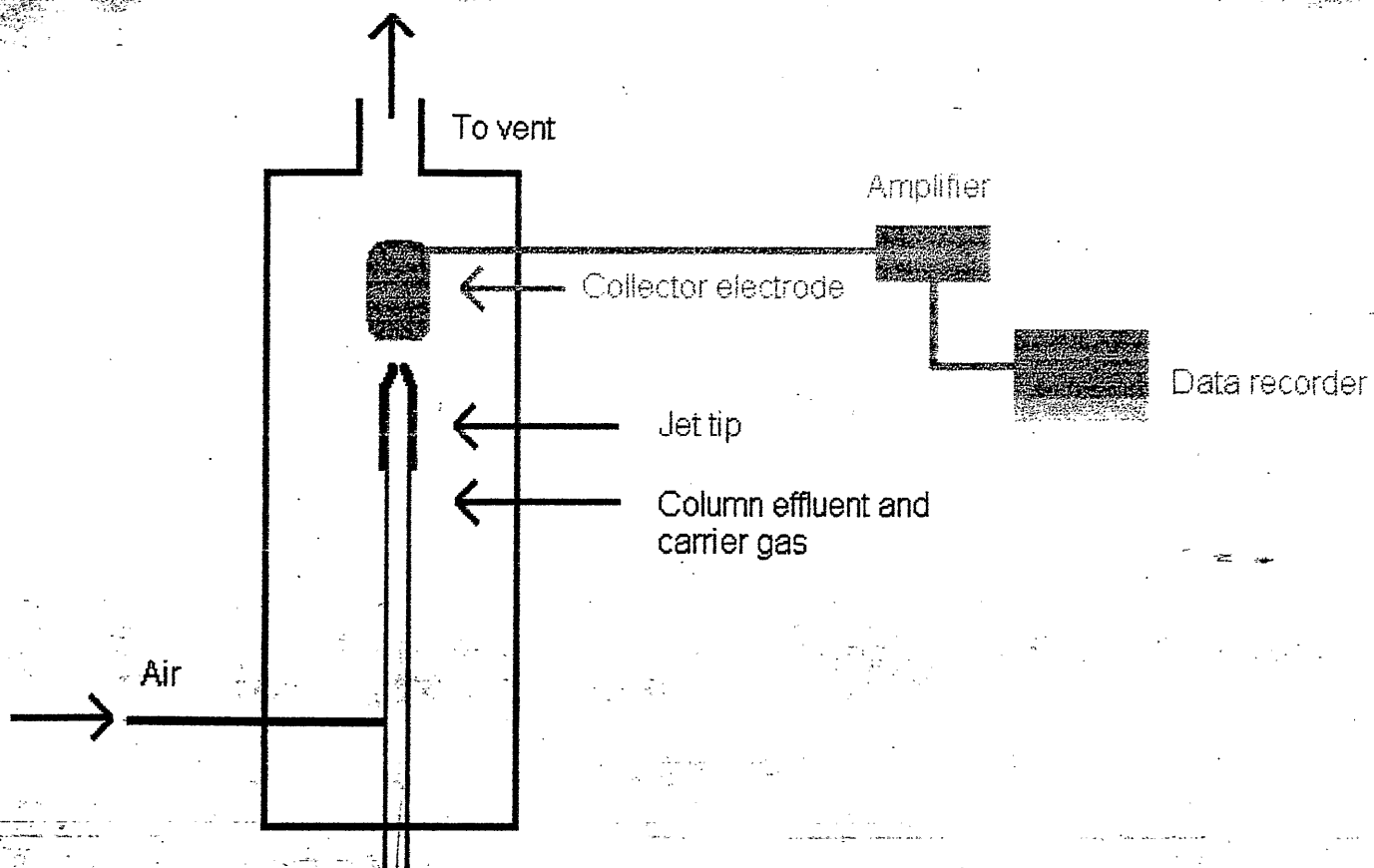
Inlet

Inlet

Column coupling

**A typical Van Deemter plot**





# تشریح آزمایشات آزمایشگاه کنترل

گرد آورنده: احمد ره افروز

## Sulfur in Petroleum Products [ Lamp Method ] ASTM D-1266

این متد برای تعیین total sulfur محصولات نفتی که بین 0.4% تا 0.01 می باشد بر روی موادی مانند بنزین - نفت سفید - نفتا و دیگر مایعات نفتی که میتوانند توسط فتیله کاملاً بسوزند کاربرد دارد. روش Blend کردن برای گازوئیل و ترکیبات محصولات نفتی که گوگرد آنها نسبتاً بالا و قادر نیستند بسوزند استفاده میشود ( 40% نمونه + 60% حلال بدون گوگرد استفاده میشود ).

### خلاصه متد

نمونه در یک سیستم بسته میسوزد و گوگرد آن توسط اکسیژن به  $\text{SO}_2$  و سپس توسط آب اکسیژنه به اسید سولفوریک تبدیل میشود. سپس این اسید را با سدیم هیدرواکسید تیترا نموده و یا از طریق رسوب دادن به باریم سولفات تبدیل کرده و توسط کدري سنج مقدار گوگرد آنرا محاسبه می نمایند. معمولاً برای نمونه هائیکه مقدار گوگرد آنها کمتر از 0.01% می باشد از طریق باریم کلراید آنرا به باریم سولفات تبدیل کرده و توسط کدري سنج مقدار آنرا تعیین می کنند.

### روش آزمایش

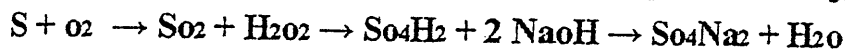
توسط پی پت مقدار مناسبی از نمونه را طبق جدول زیر داخل فلاسک لامپ متد ریخته و وزن آنرا بدست آورده.

فلاسک و شعله را به Chimney وصل کرده و از بالای آن خلاء و از طرف چپ هوا برای سوختن کامل استفاده میشود تا تمام مایع نفتی داخل فلاسک لامپ متد سوخته و گوگرد حاصل از نمونه با اکسیژن ترکیب و تبدیل به  $\text{SO}_2$  و جذب  $\text{H}_2\text{O}_2$  شده و تبدیل به  $\text{SO}_4\text{H}_2$  میشود. بعد از اینکه همه لامپها کاملاً سوخت، شعله خاموش میشود هوا بمدت ۵ دقیقه از طریق واکيوم از ابزوربر عبور داده سپس Chimney را سه مرتبه با 10cc آب مقطر شسته و به ابزوربر اضافه کرده سپس اسید حاصل را با سود تیترا نموده.

### تتراسیون

به ابزوربر ۳ تا ۴ قطره معرف متیل پرپل اضافه کرده و آنرا توسط سود سوز آور تیترا نموده و از روی مقدار سود مصرفی مقدار گوگرد را حساب می کنند.

مقدار Total Sulfur به طریق زیر محاسبه میشود.



$$T.S \text{ Wt\%} = \frac{16.03 \times N \times A \times 100}{1000 \times W}$$

D 1266

A = میلی لیتر NaOH مصرفی

N = نرمالیتة سود سوز آور

W = گرم وزن نمونه

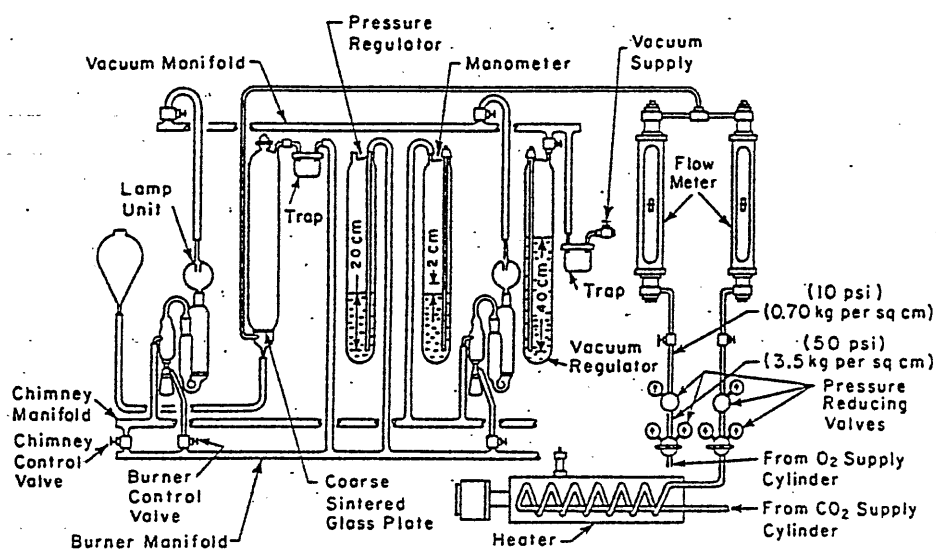


FIG. 2 Schematic Diagram of CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Supply Manifold and Lamp System

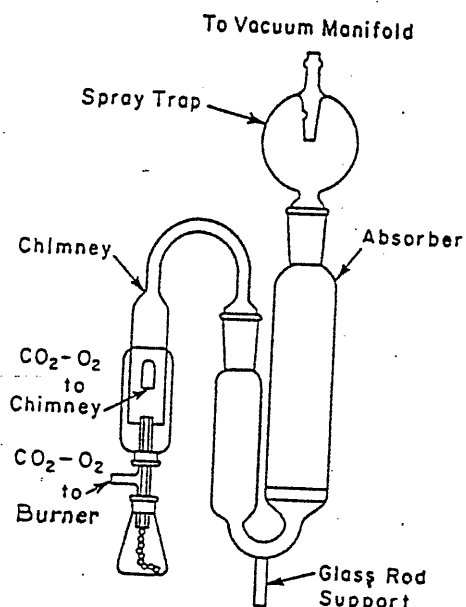


FIG. 1 Illustrative Sketch of the Assembled Lamp Unit

## Distillation Of Petroleum ASTM D-86

این متد برای تقطیر محصولات مواد نفتی شامل NATURAL Gasoline، بنزین های موتور، سوخت های هوایی، حلال ها، نفتاها، نفت ها، گازوئیل و مواد مشابه آنها بصورت اتوماتیک و غیر اتوماتیک را شرح میدهد.

### تعاریف

Dry . Point = درجه حرارتی را گویند که آخرین قطره مایع از پائین ترین قسمت فلاسک تبخیر شود.  
End point = نقطه جوش نهائی = ماکزیمم درجه حرارتی که در حین آزمایش بدست می آید  
گویند که این درجه حرارت معمولاً بعد از تبخیر شدن تمامی مایع از ته فلاسک مشاهده میشود.  
IBP = درجه حرارت ترمومتر در لحظه ای که اولین قطره کندانسه شده بخار از لوله خروجی کندانسور جدا شده و سقوط می نماید.

Percent EVAPORATED درصد تبخیر شده = مجموع درصد بازیابی شده باضافه درصد LOSS را گویند.

: Percent Loss

Percent Loss = 100-Percent total Recovery

Percent RECOVERD : درصد بازیابی شده = حجم کندانسه شده در سیلندر بر حسب میلی لیتر برای درجه حرارت بخصوصی که همان لحظه روی ترمومتر مشاهده میشود.

Percent RECOVERY : حداکثر درصد بازیابی شده در سیلندر را گویند.

: Percent Total Recovery

Percent total Recovery = Percent Recovery + Residue

: Percent Loss

Percent Loss = 100- Percent Total Recovery .

### اهمیت و کاربرد

دامنه تقطیر هیدروکربنها دارای اثر مهمی در ایمنی و کارآئی آنها می باشد. فراریت یک هیدروکربن عامل اصلی در تولید بخارات قابل انفجار می باشد.

دامنه تقطیر و فراریت خصوصاً در بنزین اتومبیل و سوخت هواپیمائی در استارت زدن و روشن شدن موتور، گرم شدن موتور و باصطلاح خفه کردن موتور مؤثر می باشد. وجود ترکیبات با نقطه جوش بالا در این سوخت ها تولید رسوبات جامد را در سیلندر بدنبال خواهد داشت.

فراریت هیدروکربنها بعنوان حلال بکار میروند و از فاکتورهای مهم می باشد . در این مورد حلالهائی که در رنگسازی و نقاشی مورد استفاده قرار می گیرند مثال روشنی می باشد . دامنه تقطیر و فراریت جزء مشخصات محصولات نفتی می باشد و باین ترتیب نوع کارآئی آنها مشخص می نماید .  
نمونه گیری : با استفاده از جدول شماره ۱ گروه نمونه ای را که باید آزمایش گردد مشخص کنید .

### برای گروه ۰

نمونه گیری باید در یک بطری که قبلاً در حرارت  $0 - 4.5^{\circ}\text{C}$  قرار داشته است باید صورت گیرد .

### گروههای ۱ و ۲

نمونه گیری در بطری در حرارت  $0 - 10^{\circ}\text{C}$  قرار گیرد .

### گروههای ۳ و ۴

نمونه در درجه حرارت محیط قرار گرفته و نگهداری شود و اگر نمونه در حرارت محیط سیال نباشد باید  $11^{\circ}\text{C}$  بالاتر از نقطه ریزش نمونه نگهداری شود .  
برای گروههای ۳ و ۴ درموردی که نمونه گیری بدون آب امکان پذیر نباشد ، میتوان با تکان دادن بطری نمونه و اضافه کردن سدیم سولفات بدون آب نسبت به جدا نمودن آب آن اقدام نمود .

### آماده سازی دستگاه

با توجه به جدول شماره ۳ دستگاه را مطابق گروه مربوطه به نمونه آماده سازید . درجه حرارت سیلندر، فلاسک ، ترمومتر و حمام خنک کننده را مطابق جدول شماره ۳ متد تنظیم نمود .

### برای گروههای ۰، ۱، ۲ و ۳

حمام هائی با درجه حرارت کم و مناسب این گروه نمونه ها ( حمام هائی از قبیل آب و یخ ، آب نمک سرد و یا اتیلن گلیکول سرد می باشد . )  
 $100\text{cc}$  نمونه را توسط سیلندر مدرج بطور کامل بداخل فلاسک تقطیر بریزید و مواظب باشید ضمن انتقال قطره ای از مایع بداخل لوله جانبی وارد نشود .  
یک عدد ترمومتر را کاملاً از وسط یک چوب پنبه مناسب عبور داده و برروی فلاسک تقطیر سوار کنید بطوریکه هیچگونه نشتی نداشته باشد . نحوه قرار گرفتن ترمومتر در داخل فلاسک بصورتی باید باشد که پائین ترین قسمت لوله موئین جیوه با بالاترین سطح قسمت داخلی تحتانی لوله جانبی فلاسک هم سطح باشد .

فلاسک را در حالت عمودی طوری تنظیم کنید که لوله جانبی بین 5-2.5 cm بداخل لوله کندانسور وارد شود. نگهدارنده فلاسک را بالا آورده بطوریکه ته فلاسک در محل مورد نظر محکم نگه داشته شود. سیلندر مدرج را که برای انتقال نمونه به فلاسک مورد استفاده قرار داد. بدون خشک کردن در زیر لوله خروجی کندانسور در داخل حمام مخصوص خود قرار دهید بطوریکه لوله خروجی کندانسور درست در مرکز دهانه سیلندر قرار گیرد و خروجی کندانسور حداقل 2.5 cm بداخل سیلندر وارد شده و دهانه سیلندر را بآرامی با پنبه پوشاند.

### طرز انجام آزمایش

هیتر را روشن نمائید تا فلاسک و محتوی آنرا گرم نماید در این مرحله شدت حرارت باید بصورتی باشد که فاصله زمانی بین شروع حرارت و IBP مطابق جدول ۴ متد باشد. بعد از مشخص شدن IBP بلافاصله سیلندر را جابجا نموده بطوریکه لبه کندانسور به دیواره داخلی سیلندر تماس پیدا کند. حرارت را بصورتی تنظیم نمائید که فاصله زمانی بین IBP و 5% و 10% تقطیر شده مطابق جدول شماره ۴ متد صورت گیرد. پس از اینکه 5% یا 10% مایع تقطیر شده در سیلندر جمع آوری شد حرارت را بگونه ای تنظیم کنید که در هر دقیقه ۴ تا ۵ میلی لیتر نمونه تقطیر و وارد سیلندر شود و این تنظیم حرارت را تا زمانی که ۵ میلی لیتر نمونه در فلاسک باقیمانده است حفظ نمائید.

تذکر: اگر در حین انجام آزمایش نمونه مورد آزمایش تجزیه و تخریب گردید حرارت را قطع کرده و مقدار Percent Recovery را از ۱۰۰ کم کرده و این اختلاف را بنام Percent Residue and Loss گزارش کنید.

در فاصله بین IBP و پایان تقطیر اطلاعات مورد لزوم را مشاهده و یادداشت نمائید. این اطلاعات میتواند درجات حرارت ترمومتر در درصدهای مشخص مایع جمع آوری شده در سیلندر و یا بالعکس درصدهای تقطیر شده در درجات حرارت مشخص و یا هر دو آنها باشد. اگر اطلاعات بخصوصی و معینی خواسته نشده باشد معمول است که IBP. FBP و اعداد ترمومتر را از 10% تا 90% تقطیر (با افزایش ده دهی) یادداشت نمائید. موقعیکه باقیمانده نمونه در فلاسک به حدود ۵ میلی لیتر رسید تنظیم جدیدی روی شدت حرارت بعمل آورید بطوریکه زمانهای مشخص شده در جدول ۴ متد را متابعت نماید.

تذکر: اگر زمان تقطیر شدن نمونه باقیمانده در فلاسک تا FBP از جدول ۴ متابعت ننماید آزمایش را تکرار نموده و تنظیم های حرارتی دقیق تری اعمال شود.

FBP و یا Dry Point و یا هر دو را بر حسب تقاضا یادداشت نموده و حرارت را قطع کنید. در مراحل پایان عمل تقطیر در فواصل زمانی دو دقیقه به حجم نمونه موجود در سیلندر توجه نموده در موقعیکه این حجم در دو فاصله زمانی متوالی ثابت مانده و تغییری ننمود دقیقاً اندازه گیری نموده و بنام Percent Recovery یادداشت کنید. بعد از سرد شدن فلاسک باقیمانده آنرا در یک سیلندر ۵ میلی لیتری اندازه گیری و بنام percent residue گزارش کنید.

## محاسبات و گزارش

اعداد ترمومتر می باید به 760 mmHg تصحیح گشته و گزارش شوند مگر صریحا قید شده باشد که تصحیح مذکور لزومی ندارد و نتایج مستقیما و یادر فشار بار و متری دیگری گزارش کنید .  
روش محاسبه درجه حرارت تصحیح در عمل تقطیر D 86 بشرح ذیل می باشد .

مقدار درجه حرارتی که باید به نقطه جوش مشاهده شده

$$= 0.00012 (760 - p) (273 + t_c)$$

اضافه شود تا نقطه جوش کنار دریا بدست آید .

$p$  = فشار عمل آزمایش بر حسب mmHg

$t_c$  = درجه حرارت جوش ماده مورد آزمایش که ترمومتر در منطقه و محل آزمایش نشان میدهد .

فرض کنید که در اصفهان  $P = 630$  mmHg ماده ای در  $250^\circ\text{C}$  میجوشد همین ماده در کنار دریا  $P = 760$  mmHg در درجه حرارتی میجوشد که بشرح ذیل میتوان آنرا محاسبه کرد .

$$\text{Correction temperature} = 0.00012 (760 - 630) (273 + 250) = 8.1^\circ\text{C}$$

با توجه به فرمول مذکور و فشار اتمسفر اصفهان ، جدولی تهیه شده است که اعداد این جدول را به نقاط

جوش در اصفهان اضافه نموده تا نقطه جوش کنار دریا حاصل شود.

جدولی که تهیه شده است با تقریبی همراه است بشرح ذیل :

جدول تبدیل درجه حرارت برای آزمایش D 86		
0	40°C	4.0
41	80°C	5.0
81	160°C	6.0
161	240°C	7.0
241	300°C	8.0
301	360°C	9.0
361	400°C	10

طریقه دیگری برای محاسبه تصحیح درجه حرارت میتوان از جدول آماده کمک گرفت .

TABLE 5 Approximate Thermometer Reading Corrections

Temperature Range		Correction <sup>a</sup> per 1.3 kPa (10 mm) Difference in Pressure	
°C	°F	°C	°F
10 to 30	50 to 86	0.35	0.63
30 to 50	86 to 122	0.38	0.68
50 to 70	122 to 158	0.40	0.72
70 to 90	158 to 194	0.42	0.76
90 to 110	194 to 230	0.45	0.81
110 to 130	230 to 266	0.47	0.85
130 to 150	266 to 302	0.50	0.90
150 to 170	302 to 338	0.52	0.94
170 to 190	338 to 374	0.54	0.99
190 to 210	374 to 410	0.57	1.03
210 to 230	410 to 446	0.59	1.06
230 to 250	446 to 482	0.62	1.12
250 to 270	482 to 518	0.64	1.15
270 to 290	518 to 554	0.66	1.19
290 to 310	554 to 590	0.69	1.24
310 to 330	590 to 626	0.71	1.28
330 to 350	626 to 662	0.74	1.33
350 to 370	662 to 698	0.76	1.37
370 to 390	698 to 734	0.78	1.40
390 to 410	734 to 770	0.81	1.46

<sup>a</sup> To be added when barometric pressure is below 101.3 kPa (760 mm Hg); to be subtracted when barometric pressure is above 101.3 kPa (760 mm Hg).

TABLE 1 Group Characteristics

	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Sample Characteristics:					
Distillate Type:	Natural Gasoline				
Vapor pressure at 37.8°C, kPa		≥ 65.5	< 65.5	< 65.5	< 65.5
100°F, psi		≥ 9.5	< 9.5	< 9.5	< 9.5
(Test Methods D 323, D 4953, D 5190, D 5191, D 5482, IP 69 or IP 171)					
Distillation, IPB °C				≤ 100	> 100
°F				≤ 212	> 212
EP °C		≤ 250	≤ 250	> 250	> 250
°F		≤ 482	≤ 482	> 482	> 482

TABLE 2 Sampling

	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Temperature of Sample Bottle: °C	0 to 4.5	0 to 10			
°F	32 to 40 <sup>A</sup>	32 to 50			
Temperature of Stored Sample: °C	0 to 4.5	0 to 10	0 to 10	Ambient	Ambient
°F	32 to 40	32 to 50	32 to 50	11°C above pour point Ambient	20°F above pour point Ambient
If sample is wet:	Resample	Resample	Resample	Dry in accordance with 7.3.2	Dry in Accordance with 7.3.2

TABLE 3 Preparation of Apparatus

	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Flask, mL	100	125	125	125	125
ASTM Distillation Thermometer	7C (7F)	7C (7F)	7C (7F)	7C (7F)	8C (8F)
IP Distillation Thermometer	5C	5C	5C	5C	6C
Flask Support	A	B	B	C	C
Diameter of hole, mm (in.)	32 (1.25)	38 (1.5)	38 (1.5)	50 (2.0)	50 (2.0)
Temperature at start of Test:					
Flask and thermometer, °C	0 to 4.5	13 to 18	13 to 18	13 to 18	Not above ambient
°F	32 to 40	55 to 65	55 to 65	55 to 65	
Flask support and shield	Not above ambient	Not above ambient	Not above ambient	Not above ambient	
Graduate and 100 mL charge, °C	0 to 4.5	13 to 18	13 to 18	13 to 18	13 to ambient
°F	32 to 40	55 to 65	55 to 65	55 to 65	55 to ambient

TABLE 4 Conditions During Test Procedure

	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Temperature of cooling bath <sup>A</sup> , °C	0 to 1	0 to 1	0 to 4	0 to 4	0 to 60
°F	32 to 34	32 to 34	32 to 40	32 to 40	32 to 140
Temperature of bath around graduate, °C	0 to 4	13 to 18	13 to 13	13 to 18	± 3
°F	32 to 40	55 to 65	55 to 65	55 to 65	± 5 of charge temperature
Time from first application of heat to initial boiling point, minutes	2 to 5	5 to 10	5 to 10	5 to 10	5 to 15
Time from initial boiling point to 5 % recovered, seconds	...	60 to 75	60 to 75	...	...
to 10 % recovered, minutes	3 to 4				
Uniform average rate of condensation from 5 % recovered to 5 mL residue in flask, mL/min	4 to 5	4 to 5	4 to 5	4 to 5	4 to 5
Time recorded from 5 mL residue to end point, min	3 to 5	3 to 5	3 to 5	5 max	5 max

TABLE 7 Repeatability and Reproducibility for Group 1 (Manual)

Evaporated Point	Repeatability <sup>A</sup>		Reproducibility <sup>A</sup>	
	°C	°F	°C	°F
IBP	3.3	6	5.6	10
5 %	$r_o + 0.66$	$r_o + 1.2$	$R_o + 1.11$	$R_o + 2.0$
10 to 80 %	$r_o$	$r_o$	$R_o$	$R_o$
90 %	$r_o$	$r_o$	$R_o - 1.22$	$R_o - 2.2$
95 %	$r_o$	$r_o$	$R_o - 0.94$	$R_o - 1.7$
FBP	3.9	7	7.2	13

<sup>A</sup> Read  $r_o$  and  $R_o$  from the graph in either Fig. 4 (°C) or Fig. 5 (°F).

مثال فرض کنید که در شرایط اقلیمی اصفهان فشار هوا 630 میلی متر جیوه درجه حرارت 100°C برای تقطیر مشاهده شده است و می‌خواهیم آنرا در شرایط اتمسفر (760 میلی متر جیوه) محاسبه کنیم.

$$760 - 630 = 130$$

روش محاسبه از این جدول در ردیف درجه حرارت 110°C تا 90 عدد 0.45°C برای 10mmHg استخراج می‌گردد و با استفاده از تناسب

درجه سانتیگراد	اختلاف فشار
0.45	10
$x = 5.85$	130

درجه حرارت مشاهده شده 100°C با 5.85°C جمع می‌گردد و گزارش می‌شود.  $100 + 5.85 = 105.85^\circ\text{C}$  و این به مفهوم آنستکه ماده ای که در 100°C در اصفهان جوشیده و تبخیر شده است در کنار دریا در 105.85°C می‌جوشد و تبخیر می‌گردد.

### Repeatability تکرار پذیری گروه \*

با دقت مناسب و توجه دقیق به جزئیات آزمایش نتایج FBP حاصل از آزمایشات Duplicate نباید بیش از 3.5°C با یکدیگر اختلاف داشته باشد. اختلاف در قرائت اعداد ترمومتر برای هر درصد معینی برای نمونه های Duplicate نباید بیش از ۲ میلی لیتر برای هر دو باشد.

### گروه ۱

اختلاف بین نتایج پی در پی حاصل توسط یک نفر اپراتور و یک دستگاه تحت شرایط یکسان بر روی

یک نمونه میتواند در هر ۲۰ مورد یک مورد مقادیر موجود تجاوز نماید. Table 7

$$r_o = 0.864 (\%CV) + 1.214$$

$$R_o = 1.736 (\%CV) + 1.994$$

### گروه های ۲، ۳ و ۴

نتایج حاصل و پی در پی توسط یک اپراتور با یک دستگاه تحت شرایط کاری یکسان روی نمونه های

یکسان فقط یک مورد در ۲۰ مورد میتواند از اعداد چارت شماره ۸ متجاوز گردد.

برای بدست آوردن نسبت  $C/V\%$  برای گروههای ۱، ۳، ۲ و ۴ از نزدیک ترین اعداد نسبت به یکدیگر استفاده میشود. مثلاً "۵٪ با IBP و یا ۹۵٪ با FBP مورد استفاده قرار میدهند. برای بدست آوردن  $C/V\%$  برای ۵٪ از فرمول زیر استفاده میشود.

$$C/V\% = 0.1 (T_{10} - T_{IBP})$$

$$C/V\% = 0.05 (T_{(V+10)} - T_{(V-10)})$$

و برای بدست آوردن ۱۰٪ تا ۸۰٪ از فرمول مقابل

$$C/V\% = 0.1 (T_{90} - T_{80})$$

و برای بدست آوردن ۹۰٪

$$C/V\% = 0.2 (T_{95} - T_{90})$$

و برای بدست آوردن ۹۵٪

برای روشن شدن فرمولهای بالا به مثال زیر توجه فرمائید. یک نمونه L.SRG تقطیر شده که نتایج آنها بصورت زیر میباشد.

برای بدست آوردن  $C/V\%$  برای ۲۰٪ ریکاوری بصورت زیر عمل میشود.

$$I.B.P = 39$$

$$10\% = 48$$

$$20\% = 50$$

$$30\% = 55$$

$$50\% = 58$$

$$60\% = 61$$

$$70\% = 65$$

$$80\% = 71$$

$$90\% = 77$$

$$F.B.P = 98$$

$$C/V\% = 0.05 (T_{(V+10)} - T_{(V-10)})$$

$$C/V\% = 0.05 (55 - 48)$$

$$C/V\% = 0.35$$

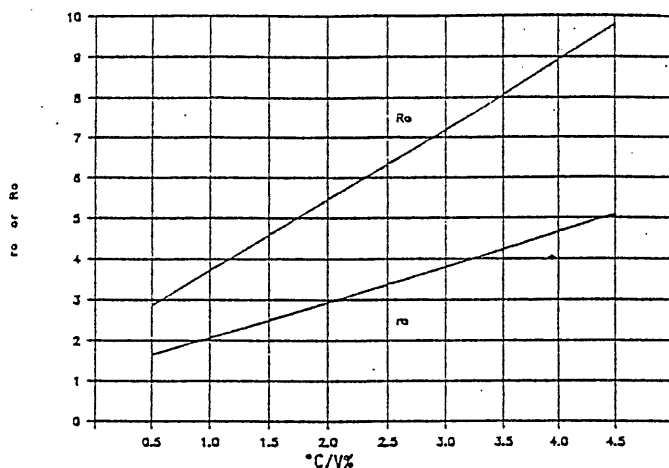
Repeatability از فرمول  $r_0 = 0.864 (C/V\%) + 1.214$  محاسبه میشود.

$$r_0 = 1.5$$

و Reproducibility از فرمول  $R_0 = 1.736 (C/V\%) + 1.994$  محاسبه میشود.

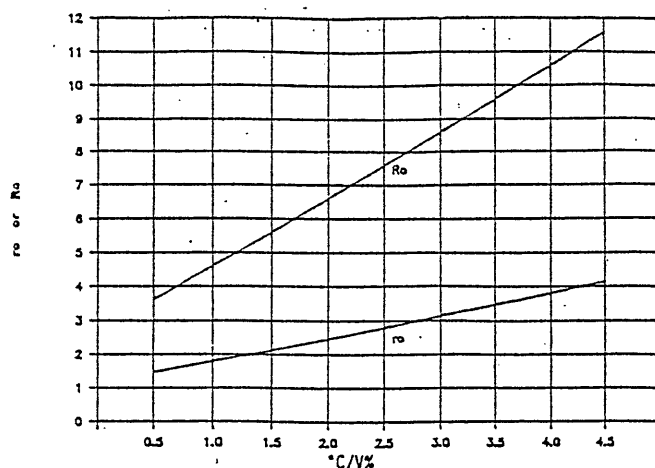
$$R_0 = 2.6$$

بنابراین بیست نمونه تقطیر را بایک دستگاه آزمایش کرده و برای هر آزمایش درصدهای مختلف ریکاوری نسبت  $C/V\%$  را حساب نموده و از روی آن  $r_0$  و  $R_0$  را جدا جدا حساب کرده و برای دستگاه مورد آزمایش یک گراف مطابق FIG. 4 متد رسم نموده و از روی آن حدود Repeatability آزمایش را برای آن دستگاه بدست می آورند.



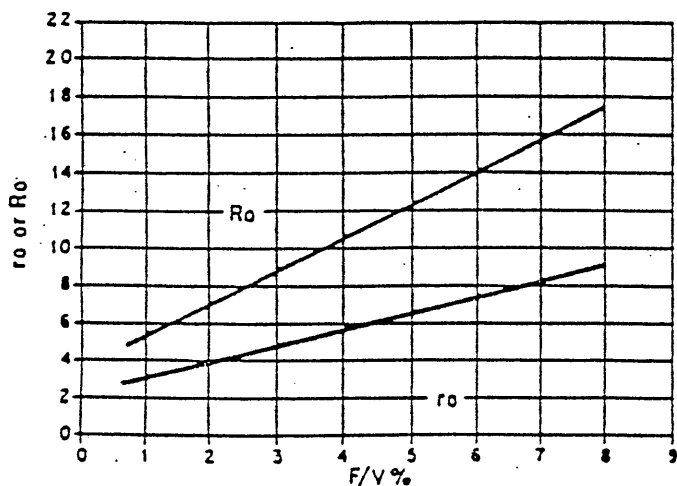
NOTE—  
 $r_0 = 0.864 (°C/V \%) + 1.214$  (14)  
 $R_0 = 1.736 (°C/V \%) + 1.994$  (15)

FIG. 4 GROUP 1—Repeatability,  $r_0$  and Reproducibility,  $R_0^{10}$



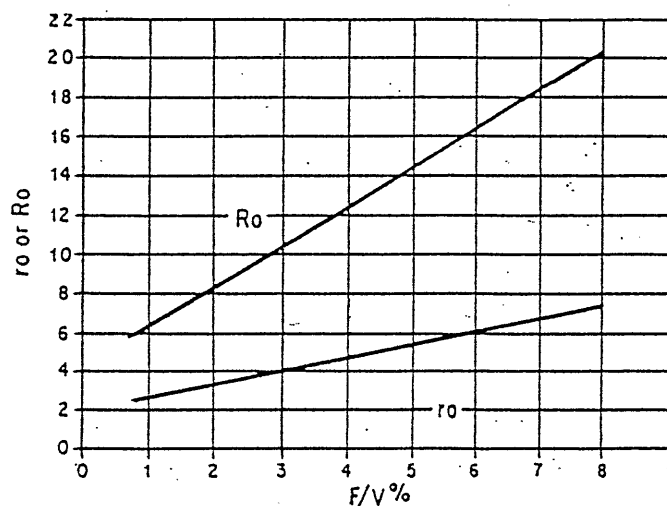
NOTE—  
 $r_0 = 0.673 (°C/V \%) + 1.131$  (18)  
 $R_0 = 1.998 (°C/V \%) + 2.617$  (19)

FIG. 6 GROUP 1—Repeatability,  $r_0$  and Reproducibility,  $R_0^{11}$



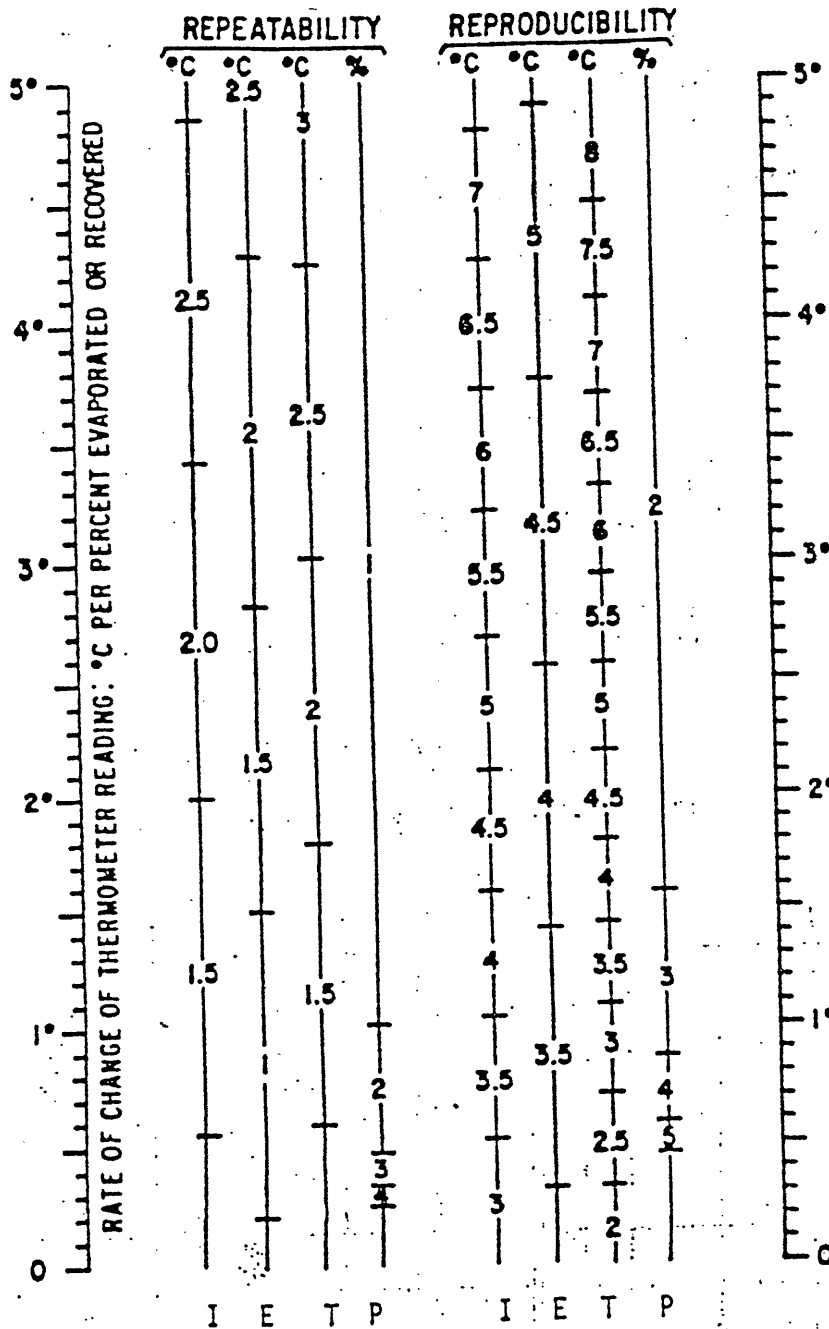
NOTE—  
 $r_0 = 0.864 (°F/V \%) + 2.186$  (16)  
 $R_0 = 1.736 (°F/V \%) + 3.589$  (17)

FIG. 5 GROUP 1—Repeatability,  $r_0$  and Reproducibility,  $R_0^{10}$



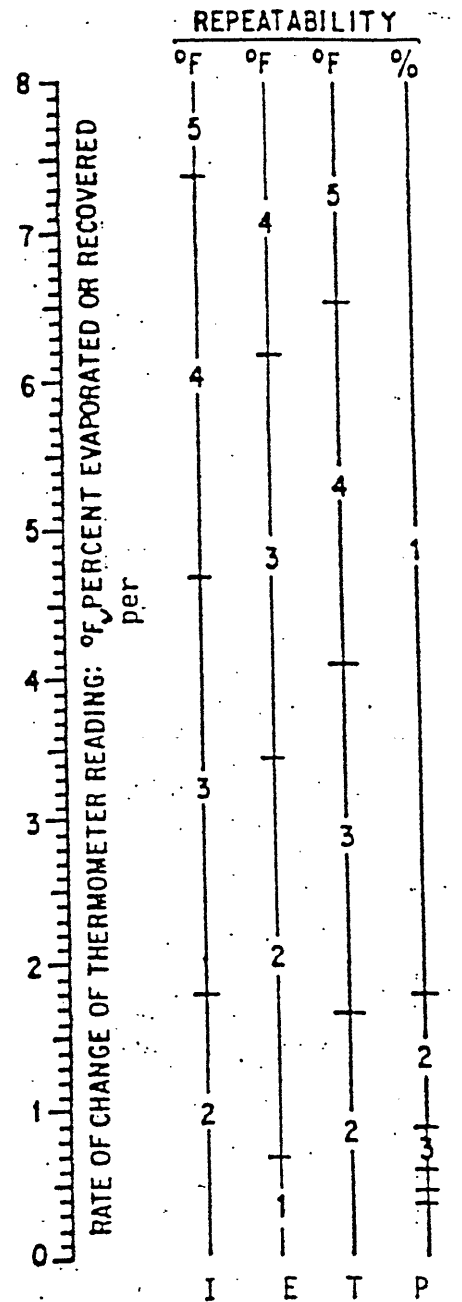
NOTE—  
 $r_0 = 0.673 (°F/V \%) + 2.036$  (20)  
 $R_0 = 1.998 (°F/V \%) + 4.711$  (21)

FIG. 7 GROUP 1—Repeatability,  $r_0$  and Reproducibility,  $R_0^{11}$



NOTE—*I* = initial boiling point, °C,  
*E* = end point (final boiling point) or dry point, °C,  
*T* = thermometer reading at prescribed percent evaporated or recovered, °C, and  
*P* = percent evaporated or recovered at prescribed thermometer reading, °C.

FIG. 8 Groups 2, 3, 4—Manual Method-Celsius Precision of Distillation Test Method D 86 - IP 123



NOTE—*I* = initial boiling point, °F,  
*E* = end point (final boiling point) or dry point, °F,  
*T* = thermometer reading at prescribed percent evaporated or recovered, °F, and  
*P* = percent evaporated or recovered at prescribed thermometer reading, °F.

FIG. 9 Groups 2, 3, 4—Manual Method-Fahrenheit Precision of Distillation Test Method D 86 - IP 123

## Kinematic Viscosity Transparent And opque Liquids ASTM D-445

این روش برای اندازه گیری مایعات شفاف و تیره محصولات نفتی بکار میرود که بوسیله اندازه گیری زمان عبور حجم معینی از مایع تحت تأثیر وزن مخصوص خود از یک لوله موئین شیشه ای ویسکامتر می باشد .

اگر کینماتیک ویسکازیتی یک مایع را در دانسیته آن ضرب کنیم دینامیک ویسکازیتی مایع بدست می آید .

### خلاصه متد

زمان اندازه گیری عبور حجم معینی از مایع تحت وزن مخصوص خود از یک لوله موئین ویسکامتر کالیبره در درجه حرارت مشخص کنترل شده را کنیما ویسکازیتی گویند . /  
کینماتیک ویسکازیتی عبارتست از حاصلضرب زمان اندازه گیری شده بر حسب ثانیه در فاکتور ویسکامتر .

### اهمیت و کاربرد

بسیاری از محصولات نفتی و غیر نفتی بعنوان روان کننده ها مورد استفاده قرار می گیرد و استفاده صحیح از این روان کننده ها بستگی به ویسکازیتی مناسبی است که بکار میرود .

### تجهیزات

استفاده از ویسکامتر کالیبره شده که قادر به اندازه گیری کینماتیک ویسکازیتی با دقت لازم که جهت آزمایش مناسب باشد .

### ترموستات و حمام ویسکامتر

هر حمام با مایع شفاف که عمق کافی داشته باشد و زمان اندازه گیری ویسکازیتی و مایع داخل ویسکامتر حداقل ۲۰ میلیمتر زیر سطح مایع داخل حمام و ۲۰ میلیمتر ویسکامتر از ته حمام فاصله داشته باشد مناسب است . کنترل درجه حرارت باید بطریقی باشد که برای حمامهای بین درجه حرارت 100°C تا 15°C بتواند در محدود طول ویسکامتر بیشتر از  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$  تغییر نداشته باشد .

اگر از ترمومتر Liquid-in-glass استفاده میشود پیشنهاد میشود از دو ترمومتر که حداکثر اختلاف آنها نسبت به هم بیشتر از  $0.04^{\circ}\text{C}$  نباشد استفاده گردد.

## زمان سنج

هر زمان سنجی که قادر باشد 0.1 ثانیه را اندازه گیری نماید مناسب می باشد و باید وقتی در محدود 200 تا 900 ثانیه اندازه گیری می کنیم خطائی متجاوز  $\pm 0.07\%$  نداشته باشد.

## مواد شیمیایی

- ۱- حلال مناسب که با نمونه قابل اختلاط باشد.
- ۲- حلالی فرار و مناسب جهت خشک نمودن ویسکامتر مانند استن
- ۳- محلول اسید کرمیک برای شستشوی ویسکامترها.

## کالیبراسیون

فقط ویسکامترهای کالیبره شده با ثابت های اندازه گیری شده مشخص باید بکار برد و ترمومترهایی که با ترمومتر استاندارد با دقت  $0.01^{\circ}\text{C}$  چک شده باشد. استانداردهای ویسکازیتی برای تائید روش در آزمایشگاه بکار برده میشود. اگر مقدار ویسکازیتی اندازه گیری شده با ویسکامتر استاندارد خطائی بیشتر از  $0.35\%$  ایجاد نماید. تمام مراحل انجام آزمایش و کالیبراسیون ترمومتر و ویسکامتر بررسی گردد تا منبع خطا مشخص شود.

معمولی ترین منشاء خطا مربوط به گرد و غبار و جرم داخل لوله موئین ویسکامتر می باشد. باید توجه داشت که یک نتیجه صحیح روی یک روغن استاندارد و صحت تمام عملیات را تضمین نمی کند. چه بسا اشتباهات ERROR همدیگر را خنثی کرده باشد و عدد صحیحی بدست آمده ثابت کالیبراسیون C به شتاب G محل آزمایش بستگی دارد زمانیکه شتاب G نسبت به آزمایشگاه استاندارد بیش از  $0.1\%$  اختلاف داشته باشد ثابت کالیبراسیون بشرح ذیل تصحیح کنید.

$$C_2 = g_2 / g_1 \times C_1$$

که اعداد ۱ و ۲ به ترتیب نشان دهنده آزمایشگاه استاندارد و آزمایشگاه آزمون می باشد. تذکر: ویسکامتر خشک و تمیز کالیبره شده را انتخاب نمائید که دارای لوله موئین مناسب برای هر مایع باشد که زمان عبور مایع از این لوله موئین نباید کمتر از 200 ثانیه باشد.

## روش اندازه گیری مایعات شفاف

ویسکامتر را به همان صورتی که برای پرکردن ویسکامتر در حالت کالیبراسیون استفاده میشود استفاده نمائید. نمونه هائیکه ژلی می باشند اندازه گیری ویسکازیتته باید در درجه حرارت هائی صورت گیرد بطوریکه نمونه در این درجه حرارت کاملاً سیال و روان باشد.

ویسکامتر پر شده را به اندازه کافی در حمام نگه دارید تا به درجه حرارت آزمایش برسد و نظر باینکه زمان به درجه حرارت رسیدن برای نمونه های مختلف متفاوت است بهترین مدت زمان لازم برای نمونه های سنگین ۳۰ دقیقه است ، و برای حمام هائیکه از چند ویسکامتر استفاده میشود در زمان اندازه گیری نباید ویسکامتر به حمام اضافه و یا از آن خارج شود .

### **روش اندازه گیری برای مایعات تیره**

اندازه گیری ویسکازیتی برای نمونه های تیره و روغنها برای بدست آوردن نمونه یکنواخت باید ظرف نمونه را در 60°C بمدت یکساعت گرم نمود و بوسیله میله بلندی آنرا کاملاً بهم زده سپس بمدت یک دقیقه در حالیکه درب ظرف محکم بسته است بشدت بهم بزنید تا کاملاً مخلوط شود.

برای نمونه هائیکه حالت WAXY دارند و دارای ویسکازیتی بالا می باشند ممکن است درجه حرارت را تا بالای 60°C جهت بدست آوردن نمونه سیال و روان افزایش داد .

برای پر نمودن دو ویسکامتر ابتدا 100cc از نمونه را در داخل فلاسک درب دار ریخته و بمدت ۳۰ دقیقه آنرا در حمام آب جوش قرار داده سپس از حمام خارج کرده و بمدت ۱ دقیقه بشدت تکان داده و از فیلتر با مش 200°C بداخل دو ویسکامتر عبور دهید . ( البته فیلتر را قبل از استفاده باید در آون گرم نمود تا از انعقاد نمونه بر روی فیلتر جلوگیری شود . )

ویسکامتر ها را در حمام بحال خود گذاشته تا به درجه حرارت حمام برسد معمولاً ۳۰ دقیقه اگر از یک حمام برای اسکان بیش از یک ویسکامتر استفاده میشود در زمانیکه یکی از ویسکامترهای برای اندازه گیری زمان ویسکازیتی تحت آزمایش میباشد به هیچ وجه ویسکامتر بداخل حمام اضافه و یا از آن خارج نکنید .

در حالیکه نمونه بارامی و آزادی در حال ریزش است تا دقت 0.1 ثانیه زمان عبور نمونه را از دو خط نشان متوالی اندازه بگیرید .

### **تمیز نمودن ویسکامتر**

قبل از استفاده از ویسکامتر باید آنرا توسط حلالی مناسب که کاملاً قابل مخلوط شدن با نمونه است بخوبی شستشو داده و در پایان از یک حلال فرار جهت تکمیل شستشو استفاده نمود . لوله مویین ویسکامتر را توسط عبور هوا ( هوای فیلتر شده ) تا برطرف شدن آخرین بقایای حلال خشک کنید .

از فرمول زیر KV را محاسبه و گزارش نمائید .

$$KV = C \times t$$

KV = Kinematic Viscosity : Cst (mm<sup>2</sup>/s)

C = Calibration Constant of Viscometer Cst /s

t = Flow Time s

ویسکازیمت دینامیک را از فرمول زیر محاسبه کنید .  

$$J = P \times KV$$

J = Dynamic Viscosity , cp (mpa . s)

P = Density , gr / ml , at the Same temperature used for measuring K.V

K.V = Kinematic Viscosity cst (mm<sup>2</sup> / s)

### Repeatability

اختلاف بین دو اندازه گیری توسط یک نفر تحت یک شرایط برای Fuel oil نباید بیش از 1.7% در 50°C و برای 100°C تا 80 نباید بیشتر از 1.4% باشد .

### ویسکازیمت مطلق

کلیه سیالات مقاومت معینی در مقابل تغییر شکل از خود ظاهر میسازند این خصوصیت که میتوان نوعی اصطکاک درونی دانست را ویسکازیمت گویند .

ویسکازیمت = مقاومت سیال در مقابل جاری شدن است .

واحد ویسکازیمتی مطلق Posie است و چون Posie عدد بزرگی است یک صدم آن بنام CENTI POISE استفاده میشود .

$$1 \text{ CENTI POISE} = 0.01 \text{ POSIE} = \text{واحد ویسکازیمتی مطلق}$$

0.01 POISE ویسکازیمتی آب در 20°C می باشد .

### ویسکازیمت کینماتیک

ویسکازیمت کینماتیک ، نسبت ویسکازیمت مطلق به وزن مخصوص است .

$$\text{KINEMATIC VISCOSITY} = \frac{\text{ABSOLUTE VISCOSITY}}{\text{SPECIFIC GRAVITY}}$$

$$\text{ویسکازیمت کینماتیک} = \frac{\text{ویسکازیمت مطلق}}{\text{وزن مخصوص}}$$

بنابراین :

۱- ویسکازیته مطلق واحدش POISE است .

۲- ویسکازیته کنیماتیک واحدش STOKES است .

۳- حاصلضرب ویسکازیته کنیماتیک در وزن مخصوص را ویسکازیته مطلق گویند . /

$$\text{K.Vis} \times \text{Density} = \text{دینامیک ویسکازیتی}$$

cst                      gr/ml                      centipoise

### فاکتورگیری ویسکامتر

مناسب ترین متد فاکتورگیری یک ویسکامتر، استفاده از یک ویسکامتر NPL (با فاکتور مشخص میباشد) که همزمان در یک حمام گذاشته شوند و زمان های ویسکامتر مورد آزمایش و زمان ویسکامتر NPL در همان حمام اندازه گیری شود .

روغن مناسب از نظر ویسکازیتی را انتخاب کرده ویسکامتر NPL که فاکتور آن مناسب روغن باشد انتخاب نموده ، هر دو ویسکامتر را پر کرده و در حمام قرار میدهیم پس از گذشت زمان مناسب روغن را کشیده و فاکتور ویسکامتر ناشناس را از فرمول زیر بدست می آوریم .

$$C_1 \times t_1 = C_2 \times t_2$$

$$C_1 = \frac{t_2}{t_1} \times C_2$$

$t_2$  = زمان ویسکامتر NPL

$C_2$  = فاکتور ویسکامتر NPL

$t_1$  = زمان ویسکامتر ناشناس

$C_1$  = فاکتور ویسکامتر ناشناس

توضیح اینکه خاصیت این روش اینستکه اگر ویسکازیته روغن استاندارد تغییر کرده اهمیت ندارد زیرا نسبت دو زمان درگیر محاسبه میشود .

## ASH CONTENT D 482 – IP4

این متد برای اندازه گیری مقدار Ash که بعنوان ناخالصی آلوده کننده های محصولات حاصل از تقطیر مثل RESIDUL FUELS، نفت خام، روغنهای روان کننده واکس ها و دیگر محصولات نفتی می باشند بکار میرود و میتواند در محدوده 0.001% تا 0.008% را اندازه گیری نماید.

درضمن این روش برای مواد نفتی که عاری از additives هستند مورد استفاده قرار میگیرد.

توضیح: در بعضی نمونه ها ممکن است تمامی فلزات تولید کننده Ash در Ash باقی نماند. (بعضی در خلال عملیات Ashing تبخیر شده و از محیط عمل خارج میشوند). خصوصاً در مورد DISTILATED OIL صادق است که روش خاص خود را لازم دارد.

### اهمیت و کاربرد Ash

Ash میتواند از ترکیبات فلزی محلول در آب و یا ترکیبات فلزی محلول در روغن و یا از جامدات خارجی مانند گرد و غبار تولید گردد. آگاهی از مقدار Ash میتواند اطلاعات کافی در کاربرد محصولات بدست دهد.

### روش آزمایش

کروسیبل مناسبی را باندازه وزن نمونه مورد نیاز انتخاب نموده و آنرا در کوره °C 700-800 بمدت ۱۰ دقیقه حرارت داده سپس آنرا در درجه حرارت محیط سرد نموده و با دقت 0.1 میلی گرم وزن کرده، حال در داخل این کروسیبل وزن مناسبی از نمونه را وزن نموده بطوریکه در نهایت حدود ۲۰ میلی گرم Ash داشته باشد.

نمونه را روی شعله حرارت داده تا مشتعل و کاملاً تبخیر شود و کربن باقی بماند سپس بمدت ۲۰ دقیقه به کوره °C 700 تا 800 انتقال داده تا کربن آن خارج شود و فقط Ash باقی بماند. پس از خارج نمودن و خنک شدن وزن کرده و بار دیگر آنرا در کوره قرار داده و بعد از سرد شدن مجدداً وزن نموده تا اختلاف دو وزن کمتر از 0.05 میلی گرم باشد.

$$A = 100 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)$$

Ash درصد = A

$M_1$  = وزن Ash باقیمانده در کروسیبل

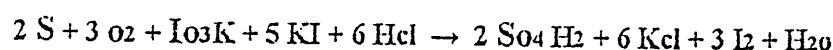
$M_2$  = وزن نمونه اولیه

## Sulfur in Petroleum Products High – Temperature Method ASTM D-1552

این متد برای اندازه گیری Total Sulfur محصولات نفتی شامل روغن‌ها که دارای ماده افزودنی و محصولات نفتی که نقطه جوش بالای 177°C و مقدار گوگرد آنها بالای 0.06% است کاربرد دارد. این روش برای کنترل مقدار گوگرد مواد نفتی می باشد. مثلاً تعیین مقدار مواد گوگردی در نفت گاز که از حد مجاز نباید بیشتر باشد زیرا مواد گوگردی در موتورهای درون سوز به انیدرید سولفوریک و انیدرید سولفور تبدیل شده که در مجاورت آب تبدیل به اسید سولفوریک شده و ایجاد خوردگی می کند.

### خلاصه روش آزمایش

مقداری نمونه را در ظرف مخصوص بنام Boat ریخته وزن آنرا حساب کرده بر روی آن اکسید آلومینیم و یا اکسید منیزیم ریخته آنرا در دستگاه که حاوی تیوب مخصوص با درجه حرارت ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد است قرار داده و بدنبال آن اکسیژن و ظرف نمونه را بتدریج بطرف بیشترین قسمت حرارت بنام Zone حرکت داده گوگرد های نمونه با اکسیژن بصورت SO<sub>2</sub> و SO<sub>3</sub> وارد دستگاه یدومتری که حاوی اسید کلریدریک و نشاسته خنثی شده که رنگ آبی کم رنگی دارد میشود و رنگ آنرا سفید می کنید بلافاصله با اضافه کردن I<sub>03</sub>K استاندارد رنگ سفید را به رنگ اولیه آبی کم رنگ برگردانده که برای ۱ دقیقه این رنگ ثابت بماند و تغییر رنگ ندهد. از روی مقدار I<sub>03</sub>K مصرفی مقدار S را محاسبه می کنند.



$$S \text{ wt\%} = \frac{100(v - vb)FC}{w}$$

$$F = \frac{SXW}{100(v - vb)XC}$$

V = میلی لیتر مصرفی I<sub>03</sub>K برای نمونه

S = درصد گوگرد استاندارد

Vb = میلی لیتر مصرفی I<sub>03</sub>K برای شاهد

W = میلی گرم استاندارد

F = فاکتور

Vb = مقدار I<sub>03</sub>K مصرفی برای شاهد

C = نرمالیت I<sub>03</sub>K

V = مقدار I<sub>03</sub>K مصرفی برای گوگرد استاندارد

W = میلی گرم وزن نمونه

C = نرمالیت I<sub>03</sub>K

## Pour Point Of Petroleum Product ASTM D-97

این متد برای اندازه گیری P-Pt محصولات نفتی بکار میرود و یک روش مناسب نیز برای نمونه های سیاه مانند F-OIL میباشد.

### خلاصه روش آزمایش

بعد از حرارت اولیه نمونه را با (فضائی از  $3^{\circ}\text{C}$  سرد نموده و سیال بودن نمونه را آزمایش کرد. پائین ترین درجه حرارتیکه نمونه سیال خواهد بود بعنوان P-Pt گزارش میشود. عبارت دیگر تعریف P-Pt: پائین ترین درجه حرارتی ( که بصورت ضربیی از  $3^{\circ}\text{C}$  بیان شود ) که در آن ماده نفتی هنوز خاصیت سیال و جاری شدن خود را تحت شرایط آزمایش دارا باشد P-Pt گویند. / اهمیت تست P-Pt یک ماده نفتی بیان کننده پائین ترین درجه حرارتی است که آن ماده نفتی برای بعضی مصارف هنوز مناسب و قابل استفاده است مانند پمپ شدن و انتقال ماده نفتی در لوله ها و رسیدن مثلا " GAS. OIL به پمپ تزریق موتور کامیونها و غیره.

### روش کار

روش کار: در صورت لزوم نمونه را در حمام آب حرارت داده تا اینکه بصورت سیال درآمده سپس نمونه را تا خط نشانه در داخل جار ریخته.

تذکر: در صورتیکه مطمئن باشیم که نمونه در خلال ۲۴ ساعت گذشته تا بیش از  $45^{\circ}\text{C}$  گرم شده است. و یا در صورتیکه تاریخچه حرارتی نمونه مشخص نباشد. نمونه را باید ۲۴ ساعت در درجه حرارت اطاق قبل از انجام آزمایش نگه داشته. در جار آزمایش را با چوب پنبه که ترمومتر از وسط آن عبور کرده بسته برای نمونه هائیکه P-Pt آنها بیشتر از  $36^{\circ}\text{C}$  میباشد از ترمومتر با RANGE بیشتری ( ASTM 61C ) انتخاب کرده و حباب ترمومتر بصورتی در داخل مایع فرو رود که قسمت شروع لوله موئین سه میلیمتر در زیر سطح مایع قرار گیرد.

برای نمونه هائی که P-Pt آنها بالاتر از  $33^{\circ}\text{C}$  است بدون اینکه نمونه را بهم بزنیم تا  $9^{\circ}\text{C}$  درجه بالاتر از P-Pt مورد انتظار آنرا گرم نموده ( البته این P-Pt مورد انتظار  $+9^{\circ}\text{C}$  ) باید حداقل  $45^{\circ}\text{C}$  بشود و اگر این مجموعه به  $45^{\circ}\text{C}$  نرسید نمونه را حداقل تا  $45^{\circ}\text{C}$  حرارت دهید و توجهی به مجموع فوق نکنید.

زمانیکه درجه حرارت نمونه  $9^{\circ}\text{C}$  بالاتر از P-Pt مورد انتظار رسید ( که در این مرحله باید از ترمومتر مناسب  $5^{\circ}\text{ASTM}$ ,  $6^{\circ}\text{ASTM}$  استفاده شود ) به بررسی نمونه پرداخته و در هر قرائت ترمومتر که ( فضائی از  $3^{\circ}\text{C}$  می باشد جار را خارج کرده آنرا کج نموده تا مطمئن شوید آیا حرکتی در نمونه مشاهده میشود یا خیر کل عملیات خارج کردن و کج نمودن و دوباره برگرداندن بداخل جاکت نباید بیشتر از سه ثانیه طول بکشد.

### حرکت نمونه در داخل حمام خنک کننده

زمانیکه درجه آن به  $27^{\circ}\text{C}$  میرسد و هنوز متوقف نشده است. جار را به جاکت بعدی با درجه حرارت کمتر انتقال داد.

نمونه	$+ 27^{\circ}\text{C}$	Move to	$0^{\circ}\text{C Bath}$
نمونه	$+ 9^{\circ}\text{C}$	Move to	$- 18^{\circ}\text{C Bath}$
نمونه	$- 6^{\circ}\text{C}$	Move to	$- 33^{\circ}\text{C Bath}$
نمونه	$- 24^{\circ}\text{C}$	Move to	$- 51^{\circ}\text{C Bath}$
نمونه	$- 42^{\circ}\text{C}$	Move to	$- 69^{\circ}\text{C Bath}$

در صورتیکه نمونه در جار در حالتی که جار را کج نموده ایم حرکتی ننمود جار را در حالت افقی ۵ ثانیه نگهدارید و بدقت وضعیت نمونه را تحت نظر بگیرید اگر هر گونه حرکتی در نمونه مشاهده کردید فوراً آنرا به جاکت خود برگردانید و آزمایش را برای  $3^{\circ}\text{C}$  کمتر ادامه دهید. کار را به این روش ادامه دهید تا به نقطه ای برسید که در آن نمونه با قرار گرفتن جار بمدت ۵ ثانیه در حالت افقی هیچ حرکتی ننماید درجه حرارت ترمومتر را در این لحظه قرائت و یادداشت کنید.  $3^{\circ}\text{C}$  به درجه حرارت یادداشت شده اضافه کرده و نتیجه P-Pt را گزارش نمایید.

Repeatability = اختلاف بین نتایج آزمایشات بدست<sup>آمده</sup> توسط یک نفر در یک آزمایشگاه و با همان دستگاه توسط همان نفر فقط در یک مورد در بیست مورد میتواند  $3^{\circ}\text{C}$  باشد و اختلاف بیشتر از این باید در آزمایشات بازنگری صورت گیرد.

Reproducibility = اختلاف بین نتایج آزمایشات بدست<sup>آمده</sup> توسط دو نفر در دو آزمایشگاه مختلف فقط در یک مورد در بیست آزمایش نباید بیشتر از  $6^{\circ}\text{C}$  نباشد اگر بیشتر بود باید آزمایشات از نو بازنگری شود.

## Conradson Carbon Residue Petroleum Product D 189-95

### خلاصه متد

وزن مشخصی از نمونه را در داخل کروسیبل ریخته و آنرا تحت تأثیر حرارت شدید به کک تبدیل نموده و کروسیبل که شامل باقیمانده کربن می باشد را در دیسکاتور سرد کرده و درصد کربن باقیمانده را از روی مقدار نمونه حساب کرده .

### متد آزمایش

یک نمونه را اول در حمام  $10 \pm 50^\circ\text{C}$  گرم نموده تا سیال شود سپس آنرا خوب شیک نموده . سپس حدود ۱۰ گرم از نمونه ایکه بدون رطوبت و ذرات معلق باشد را در داخل کروسیبل چینی که دو قطعه glass bead در آن وجود دارد و قبلاً در  $110^\circ\text{C}$  قرار داشته و بعد از سرد شدن وزن شده قرار می دهیم. سپس کروسیبل را در مرکز کروسیبل آهنی قرار داده و در کروسیبل را شل گذاشته بطوریکه بخارات تبخیر شده و براحتی خارج شوند . وقتیکه بخارات باز ایستاد و دود آبی رنگ مشاهده نشد . دوباره برنز را زیاد کرده و موقعیکه دود به بالای Chimney نزدیک شد فوراً برنز را خارج یا کج کرده که شعله برنز به کناره های کروسیبل برخورد کرده و از شدت آن کاسته شود و یا بطور موقت حرارت را قطع کرد ، بطوریکه بخارات بطور یکنواخت با شعله در بالای Chimney بسوزد ولی از سیم بالای Chimney بالاتر نرود . پریود زمانی سوختن باید حدود ۱۳ دقیقه باشد .

وقتیکه بخارات از سوختن باز ایستاد و دود آبی مشاهده شد برنز را تنظیم کنید بطوریکه شدت حرارت کف ورق آهنی و کروسیبل آهنی را قرمز کند و بمدت ۷ دقیقه در چنین وضعی نگه دارید که جمع پریود حرارتی ۳۰ دقیقه باشد . برنز را خارج کرده و اجازه داده کروسیبل سرد شود که دیگر دود نداشته باشد ( این مدت زمان ۱۵ دقیقه مناسب است ) سپس سر کروسیبل را باز کرده و کروسیبل چینی را با انبر برداشته در دیسکاتور قرار داده تا خنک شود و سپس از روی وزن آن مقدار درصد کربن باقیمانده را حساب کرده .

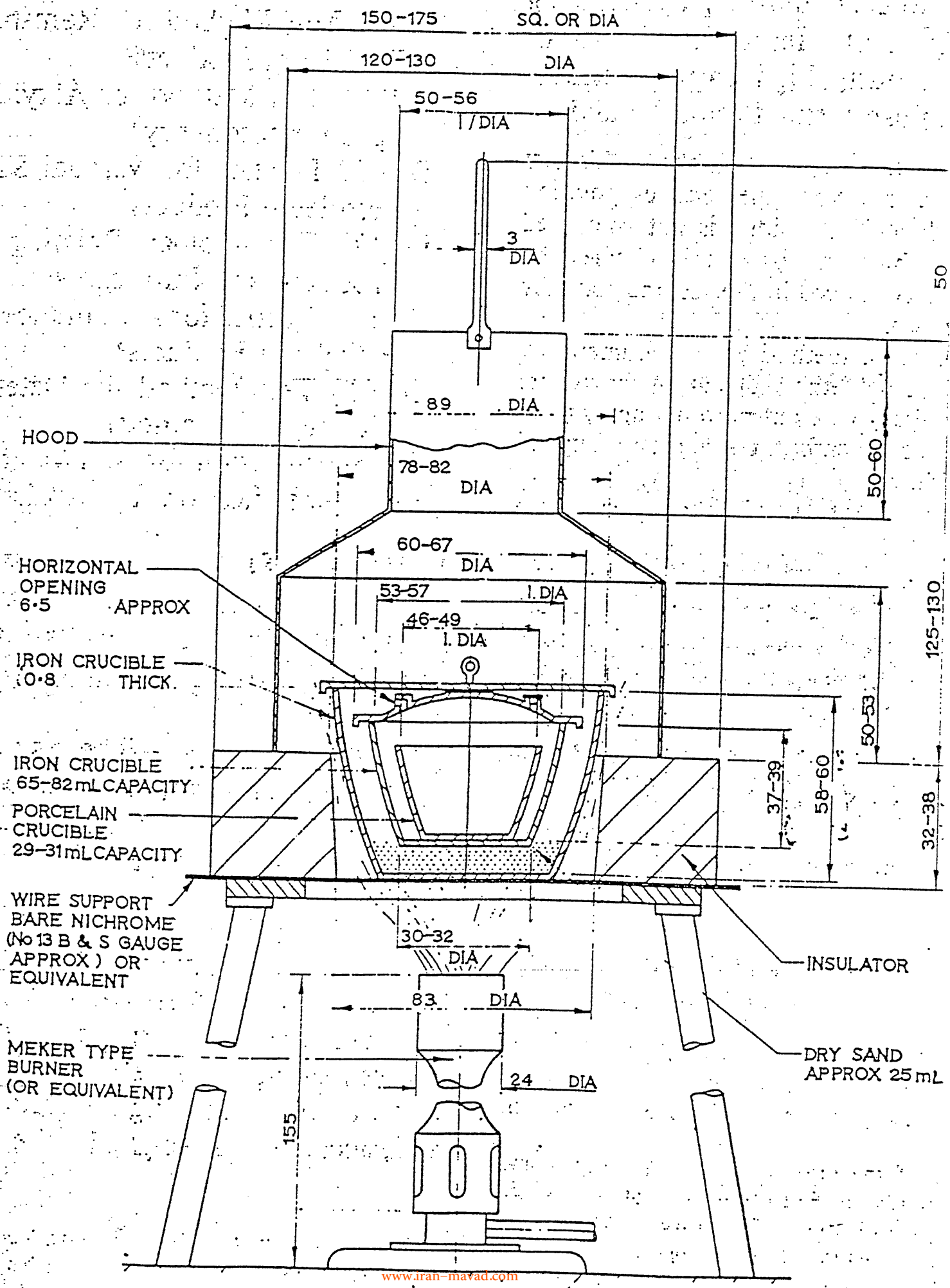


FIG. 1 Apparatus for Determining Conradson Carbon Residue

## Ramsbottom Carbo Residue of Petroleum Products ASTM D-524

این متد برای اندازه گیری Carbon Residu نمونه ها از 30% تا 0.01 مورد استفاده قرار میگیرد.

### روش آزمایش:

یک glass coking Bulb جدید را در کوره (Ramsbottom) 550°C برای تقریباً ۲۰ دقیقه قرار داده تا ترکیبات موجود در آن decompose شده و ذرات مواد خارجی و رطوبت از آن خارج شود. بعد از سرد شدن Bulb آنرا در دیسکاتور بمدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه قرار داده سپس آنرا وزن نموده بعد نمونه را خوب شیک کرده و اگر لازم باشد اول نمونه را گرم نموده تا سیال شود یک تایگون باریک را به سر Bulb وصل کرده و سر دیگر تایگون را به خلاء وصل کنید تا در Bulb خلاء ایجاد شود سپس در حالیکه به وسط تایگون فشار وارد کرده که هوا به درون بالب وارد نشود سر آنرا در نمونه قرار داده و فشار را از روی تایگون برداشته تا نمونه بداخل Bulb وارد شود.

Bulb را با نمونه داخلش وزن کرده، وزن Bulb را از آن کم کرده تا وزن نمونه بدست آید. سپس Bulb در کوره Ramsbottom که حرارت آن 550°C می باشد قرار داده تا مواد نفتی آن شروع به بخار نمودن کرده بوسیله شعله که به دهانه Bulb نزدیک می کنیم مواد نفتی مشتعل میشود. بعد از سوخت بمدت ۲۰ دقیقه آنرا در کوره نگه داشته سپس آنرا خارج کرده در دیسکاتور سرد نموده سپس وزن کرده مقدار Carbon Residu را بدست آورده.

$$\text{Carbon Residu \%} = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100$$

$M_1$  = وزن بالب خالی gram

$M_2$  = وزن بالب + وزن نمونه gram

$M_3$  = وزن بالب + Carbon Residu

## Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup ASTM D-93

### تعریف

درجه حرارتی که سوخت باید گرم شود ( این گرم شدن تحت شرایط خاص با سرعت معینی صورت میگیرد  $5 \sim 6^{\circ}\text{C/min}$  ) و آنقدر بخار تولید نماید که مخلوط آن بخارات با هوا بتواند در مقابل شعله ای باندازه مشخص بصورت لحظه ای مشتعل گردد. /

### اهمیت و کاربرد

اندازه گیری نقطه اشتعال در شرایط آزمایشگاهی یک ارزیابی کلی برای خطرات و آتش سوزی ماده می باشد و همچنین برای حمل و نقل و انبار داری مایعات نفتی از نظر ایمنی و طبقه بندی آنها حائز اهمیت است ، این مواد باید در زیر نقطه اشتعال آنها نگهداری شود . در حمل و نقل مایعاتیکه نقطه اشتعال آنها زیر  $37.8^{\circ}\text{C}$  است را جزو مایعات قابل اشتعال طبقه بندی شده اند .  
متد D-93 برای نقطه اشتعال نمونه ها تا درجه حرارت  $370^{\circ}\text{C}$  مناسب است و بر روی محصولات نفتی شامل Lub oils ، F- oils و مایعاتیکه ویسکازیتی آنها  $5.5 \text{ cst}$  ( $40^{\circ}\text{C}$ ) یا بیشتر باشد با این روش آزمایش میشود.

### نمونه گیری

برای هر آزمایش 75cc نمونه لازم است و در زمان نمونه گیری اگر احتیاط لازم بعمل آورده نشود ممکن است مواد فرار نمونه از دست برود و Fl.Pt اشتباه و غلط بدست آید . برای جلوگیری از خارج شدن مواد فرار نمونه های سبک نباید درب ظرف باز شود مگر اینکه تا  $17^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه اشتعال نمونه آنرا سرد نمود سپس اقدام به باز نمودن درب ظرف نمود .  
نمونه هائیکه قرار است روی آنها آزمایش Fl.pt انجام گیرد نباید در ظرف پلاستیکی گرفته شود . زیرا امکان نشت ملکولهای سبک از دیواره ظرف به بیرون می باشد .  
نمونه هائیکه غلیظ هستند جهت انتقال بظرف آزمایش را میتوان کمی گرم نمود ولی این گرم کردن باید حداقل  $17^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه اشتعال نمونه باشد .  
نمونه هائیکه دارای آب هستند میتوان آنرا با  $\text{CaCl}_2$  مخلوط نمود سپس با کاغذ فیلتر یا پنبه خشک آنرا صاف نمود .  
قبل از انجام آزمایش باید Test Cup و سایر قسمتها را تمیز و خشک نمود .

## کالیبراسیون

دستگاه را با پارازایلین مخصوص آزمایش Fl.pt آزمایش نمایید. نتیجه آزمایش با توجه Reproducibility باید حدود  $27.2 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$  شود.

پارازایلین = 1,4 dimethylbenzen

در ضمن P-xylene دارای Fl.pt پائین است و ممکن است بتوان با آن دقیقاً سرعت گرم شدن را رعایت کرد. کمیته ASTM در حال بررسی و تهیه محلول مناسبتری بجای پارازایلین می باشد.

اگر Fl.pt حاصل از P-xylene معادل  $27.2 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$  مورد تأیید قرار نگیرد کلیه مراحل آزمایش طبق Annex A1 بررسی شود خصوصاً "tightness of the lid"، وضعیت shtter، وضعیت شعله و زاویه آن. بعد از تنظیم موارد گفته شده مجدداً آزمایش کالیبراسیون صورت گیرد تا  $27.2 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$  مورد تأیید قرار گیرد.

## روش آزمایش

روش A برای تعیین Fl.pt نفت کوره، روغن های روغنکاری و دیگر محصولات و مایعات هموزن مورد استفاده قرار میگیرد.

ابتدا Test cup را تا خط نشانه با مایع پر کرده. درجه حرارت Test cup و نمونه باید حداقل  $17^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه اشتعال نمونه باشد. در پوش آنرا گذاشته و آنرا در دستگاه فلاس قرار داده و مطمئن شوید که ضامن در جای خودش قرار گرفته ترمومتر را در محل خود نصب کرده، شعله را روشن کرده و قطر آنرا تنظیم کرده (فشار گاز مورد استفاده نباید بیشتر  $40\text{kPa}$  باشد) حال همزن را روشن کرده دقت شود در موقع هدایت شعله بدخل cup شعله خاموش نشود زیرا بخارات گاز در سطح نمونه پراکنده شده و باعث خطا در نتیجه آزمایش خواهد شد. تنظیم درجه حرارت بنحوی باشد که 5 تا 6 درجه در هر دقیقه نمونه گرم شود.

## هدایت شعله بدخل بخارات

اگر نمونه دارای نقطه اشتعال زیر  $110^{\circ}\text{C}$  باشد، هدایت شعله بدخل نمونه باید از  $17^{\circ}\text{C}$  مانده به نقطه اشتعال آن شروع شود و این عمل بعد از هر یک درجه سانتیگراد تکرار کنید. و در زمانی که میخواهید شعله را بدخل cup وارد کنید همزن را خاموش نمایید. زمان هدایت شعله بدخل cup نباید بیشتر از 0.5 ثانیه طول بکشد اگر Flash زده نشد بلافاصله به محل خود برگردانید.

در صورتیکه نقطه اشتعال نمونه از  $110^{\circ}\text{C}$  بیشتر باشد. از  $17^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه اشتعال مورد انتظار نمونه هدایت شعله را بدخل cup انجام داده و این عمل هر دو درجه یکبار تکرار نموده (مضربی از  $2^{\circ}\text{C}$ ) درجه حرارت ترمومتر را در هنگام زدن flash یادداشت کرد. اگر با اولین بار شعله بدخل Test cup فلاش زد باید آزمایش را با نمونه جدید و از  $17^{\circ}\text{C}$  زیر آغاز آزمایش قبلی شروع نمود.

بعد از انجام آزمایش باید درجه حرارت دستگاه سرد و به درجه ایمن یعنی کمتر از 55°C برسد سپس cup را خارج کرده دستگاه را تمیز کنید. در موقع تمیز کردن دستگاه و نیز نصب سرپوش روی cup باید دقت بعمل آورده شود که صدمه ای به سرپوش و cup وارد نشود زیرا باعث Leakage دستگاه و سرپوش میشود در نتیجه نتایج حاصل قابل اطمینان نخواهد بود.

اندازه گیری نقطه اشتعال در شرایط آزمایشگاهی یک ارزیابی کلی برای خطرات آتش سوزی ماده می باشد. و همچنین برای حمل و نقل و انبارداری مایعات نفتی از نظر ایمنی و طبقه بندی آنها حائز اهمیت است و این مواد باید در زیر نقطه اشتعال آنها نگهداری شود.

متد D-93 برای نقطه اشتعال نمونه ها تا درجه حرارت 370°C مناسب می باشد. محصولات نفتی شامل Lube oils, F-oils و مایعاتیکه ویسکازیتی آنها 5.5 cst (40°C) یا بیشتر باشد با این روش آزمایش میشود.

نمونه هائیکه غلیظ هستند جهت انتقال بطرف آزمایش را میتوان کمی گرم نمود ولی این حرارت باید حداقل 17°C زیر نقطه اشتعال نمونه باشد. نمونه هائیکه دارای آب هستند میتوان آنرا با Cacl2 مخلوط نموده سپس آنرا توسط فیلتر صاف نمود.

قبل از انجام آزمایش باید Test cup و سایر قسمت ها را تمیز و خشک نمود.

$$Fl. Point \text{ } ^\circ C = C + 0.033 (760 - P)$$

C = فلاش اندازه گیری شده

P = فشار محیط جرب mm Hg

RePeatability = نتایج آزمایشات بدست آمده در شرایط نرمال توسط یک نفر با همان دستگاه و در همان آزمایشگاه طبق متد نباید در ۲۰ مورد آزمایش بیشتر از یک مورد از فرمول زیر

$$P = A \cdot x$$

$$P = \text{RePeatability}$$

$$A = 0.035$$

x = نقطه اشتعال بدست آمده

اختلاف دانسته باشد.

ReProducibility = اختلاف آزمایش بین دو نفر در دو آزمایشگاه و یا با دو دستگاه مختلف

نباید بیشتر از یک مورد در ۲۰ آزمایش بیشتر از فرمول زیر باشد.

$$R = B \cdot x$$

$$B = 0.078$$

x = نقطه اشتعال بدست آمده

$$R = \text{ReProducibility}$$

## Aniline Point ASTM D-611

نقطه آنیلین را به ۵ روش تعیین می کنیم روشها A, B, C, D, E روشی که در آزمایشگاه پالایشگاه استفاده میشود از متد E اتوماتیک است که متد های A و B را نیز پوشش میدهد.

### روش آزمایش

مقدار 10cc نمونه را با 10cc آنیلین در ظرف مخصوص ریخته و Mixer آنرا روشن نموده و مخلوط را با درجه حرارت کنترل شده ای گرم می نمائیم تا دوفاز در هم رفته و در هم حل شده یک فاز تشکیل گردد. چراغ سبز و قرمز چشمک زن که هدایت<sup>کننده</sup> نور را به فتوسل هدایت میکند بستگی به غلظت نمونه دارد باید طوری تنظیم نمائیم که چراغ قرمز از اولین چشمک زن روشن شود و حرارت نمونه را طوری تنظیم کنیم که در هر دقیقه 2-3 °C بالا رود همینکه چراغها شروع به چشمک زدن نمود حرارت قطع میشود و دو فاز یکسان میشود که نقطه آنیلین است و درجه حرارت بعنوان نقطه آنیلین گزارش میشود. برای اطمینان از استاندارد بودن دستگاه از حلال نرمال هپتان بجای نمونه استفاده میشود نقطه آنیلین آن باید  $69.3 \pm 0.2$  °C باشد.

### اهمیت و کاربرد نقطه آنیلین

نقطه آنیلین یک هیدروکربور بمنزله میزان آروماتیک های موجود در هیدروکربن است. هیدروکربنها آروماتیکی دارای نقطه آنیلین پائین و هیدروکربنهای پارافینی دارای بالاترین نقطه آنیلین می باشد. اکثراً از نقطه آنیلین برای تخمین مقدار هیدروکربنهای آروماتیکی استفاده میشود.

## Calculated Cetan index Distillated Fuels ASTM D-976

برای تعیین ستان از دو گونه ریفرنس یکی هیدروکربور خالص بنام ستان یا هگزادکانون بفرمول  $C_{16}H_{36}$  و متیل نفتالین بفرمول  $C_{11}H_{10}$  بعنوان استاندارد استفاده میشود.

ستان که سوختی مرغوب است ارزش آن صد و به متیل نفتالین که سوخت نامرغوب است ارزش صفر داده شده و از این میان ارزشی برای ارزشیابی کیفیت سوخت diesel تعیین شده.

برای اندازه گیری ستان موتورهای ساخته شده بنام CFR (Cetan fuel Ref) شماره ستان سوخت دیزل بیش از هر چیز به ترکیب شیمیائی هیدروکربورهای سازنده آنها بستگی دارد. و هر چه ستان دیزل بالاتر باشد سوخت مرغوب تر خواهد بود و در مواقعی که موتور برای تعیین ستان CFR در دسترس نباشد اندازه گیری ستان رابطه نزدیکی با درجه API و درجه تقطیر خواهد داشت.

در این رابطه

$$API \text{ Gravity} = \frac{141.5}{SP.Gr@60/60^{\circ}F} - 131.5$$

$$Diesel \text{ index} = \frac{\text{نقطه تقطیر} / \text{انتهیلین } ^{\circ}F \times API}{100}$$

## CALCULATED CETANE INDEX

Based on Equation:

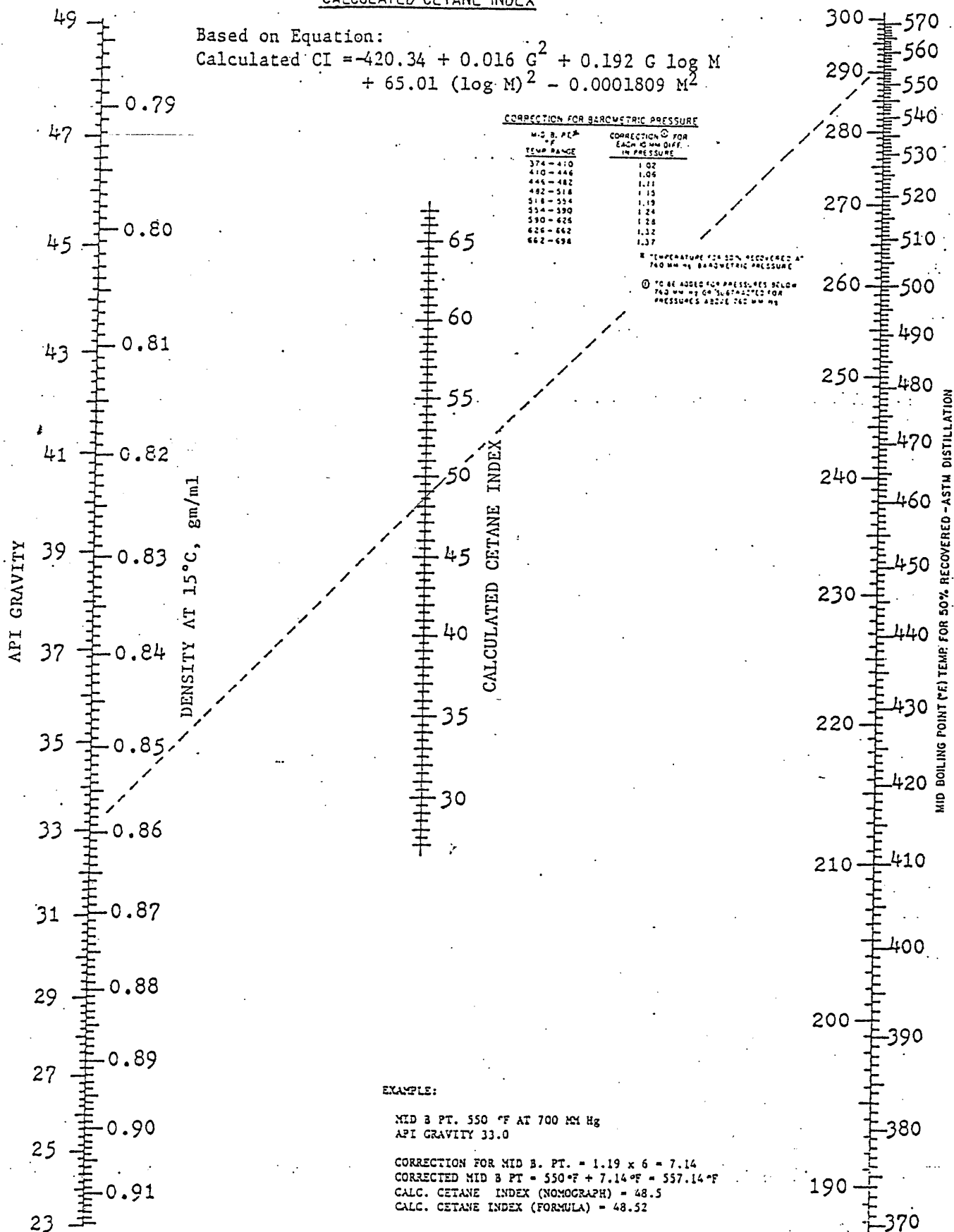
$$\text{Calculated CI} = -420.34 + 0.016 G^2 + 0.192 G \log M + 65.01 (\log M)^2 - 0.0001809 M^2$$

### CORRECTION FOR BAROMETRIC PRESSURE

MID B. PT. °F	CORRECTION °C FOR EACH 10 MM DIFF. IN PRESSURE
TEMP. RANGE	
374-410	1.02
410-446	1.05
446-482	1.11
482-518	1.15
518-554	1.19
554-590	1.24
590-626	1.28
626-662	1.32
662-698	1.37

°C TEMPERATURE FOR 50% RECOVERED AT  
760 MM Hg BAROMETRIC PRESSURE

°C TO BE ADDED FOR PRESSURES BELOW  
760 MM Hg OR SUBTRACTED FOR  
PRESSURES ABOVE 760 MM Hg



### EXAMPLE:

MID B. PT. 550 °F AT 700 MM Hg  
API GRAVITY 33.0

CORRECTION FOR MID B. PT. =  $1.19 \times 6 = 7.14$   
CORRECTED MID B. PT. =  $550^{\circ}\text{F} + 7.14^{\circ}\text{F} = 557.14^{\circ}\text{F}$   
CALC. CETANE INDEX (NOMOGRAPH) = 48.5  
CALC. CETANE INDEX (FORMULA) = 48.52

# DIESEL INDEX, IP 21

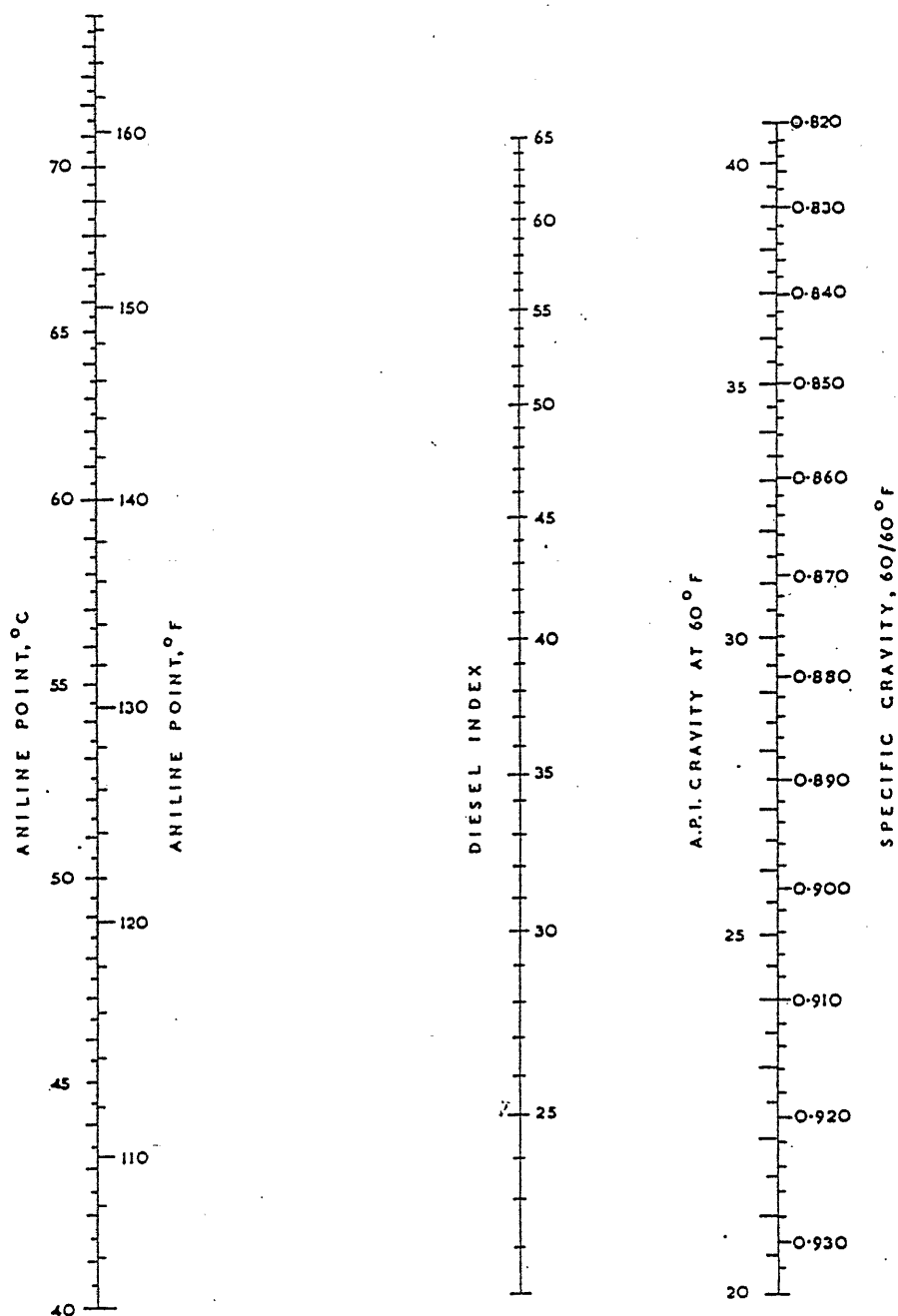


Fig. 1.

$$\text{density} = 15.5^\circ \text{ در } 15.5^\circ \text{ در}$$

$$15.5^\circ \text{ در } 15.5^\circ \text{ در} = 0.99913$$

$$\text{Sp.Gr} = \frac{15.5^\circ \text{ در } 15.5^\circ \text{ در}}{15.5^\circ \text{ در } 15.5^\circ \text{ در}}$$

۲۰