

IGS-R-CH-056-1(0)

بهمن ۱۳۹۳

Approved

مصوب



شرکت ملی گاز ایران

مدیریت پژوهش و فناوری

امور تدوین استانداردها

IGS

دستورالعمل

اندازه گیری کمی اجزاء نمک های گرما مقاوم و نمک های آلی توسط دستگاه  
کروماتوگرافی یونی

Instruction for quantative measurment of the components of  
heat stable salts and organic salts by ion chromatography  
method



تاریخ: ۱۳۹۴/۳/۲

شماره: گ.دب/۰-۸۷/۰-۱۷۳۱۷



شرکت ملی گاز ایران



دفتر مدیر عامل



## ابلاغ مصوبه هیأت مدیره



مدیر محترم پژوهش و فناوری

باسلام،

به استحضار می‌رساند در جلسه ۱۶۲۷ مورخ ۱۳۹۴/۱/۱۶ هیأت مدیره، نامه شماره گ.۱۸۷۳۹۳/۰۰۰/۹ مورخ ۹۳/۱۲/۲۴ مدیر پژوهش و فناوری در مورد تصویب نهایی استانداردها طبق جدول ذیل مطرح و مورد تصویب قرار گرفت.

ردیف	عنوان	شماره استاندارد
۱	دستورالعمل اندازه گیری کمی اجزاء نمک‌های گرما مقاوم و نمک‌های آلی توسط دستگاه کروماتوگرافی یونی	IGS-R-CH-056-1(0)
۲	دستورالعمل آنالیز محصولات حاصل از فساد آلکانول آمین‌ها به عنوان حلال واحد شیرین سازی گاز	IGS-R-CH-056-2(0)
۳	دستورالعمل اندازه‌گیری آروماتیک‌های سبک در محلول آمین	IGS-R-CH-056-3(0)

ناصر آبگون  
دبیر هیأت مدیره

رونوشت: مدیرعامل محترم شرکت ملی گاز ایران و نایب رئیس هیأت مدیره

: معاون محترم مدیر عامل

: اعضای محترم هیأت مدیره

: مشاور عالی محترم مدیرعامل

: مشاور محترم مدیر عامل و رئیس دفتر

: مدیر محترم گازرسانی

: مدیر محترم توسعه منابع انسانی

: رئیس کل محترم امور حسابرسی داخلی

: رئیس محترم امور حقوقی

: رئیس محترم امور مجامع



## فهرست

صفحه	عنوان
۲	پیشگفتار
۳	۱- هدف
۳	۲- منابع
۴	۳- نمونه گیری
۴	۴- روش آنالیز
۴	۴-۱- دستگاهی
۴	۴-۲- محلول ها
۵	۴-۳- روش کار
۵	۴-۴- محاسبات
۷	پیوست الف - نمونه کروماتوگرام کاتیونی
۸	پیوست ب - نمونه کروماتوگرام آنیونی
۹	پیوست پ - نمونه کروماتوگرام اسیدهای آلی

## پیشگفتار

حلال های موجود در فرآیند های تصفیه گاز بعد از مدتی بدلیل پاره ای عوامل درونی و بیرونی به یک سری از کاتیون ها و آنیون های شیمیایی آلوده شده و با تجمع این ترکیبات در این حلال ها قدرت تصفیه گاز کاهش و سرعت خوردگی افزایش می یابد. بنابراین لازم است در اولین قدم این ترکیبات به صورت دوره ای چه از نظر کیفی و چه کمی شناسایی و آنالیز گردند و نتایج بصورت یک مجموعه در اختیار مدیران عملیاتی قرار گیرد تا در صورت نیاز تغییراتی را در بعضی پارامتر ها بوجود آورند تا شرایط مطلوب عملیاتی را داشته باشند. حضور برخی ترکیبات آنیونی و یا اسیدهای قویتر (در مقایسه با دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن) در ترکیب گاز خوراک و در محلول آمین، تولید نمک های آمین را می نماید که به راحتی از محیط خارج نمی شوند. این نمک ها به نمک های گرما مقاوم<sup>۱</sup> مشهور هستند و باعث ایجاد کف، خوردگی و اسیدیته محلول گشته که موجب کاهش راندمان و ظرفیت شیرین سازی محلول آمین در پالایشگاه ها می شوند. این ترکیبات شامل نمک های آلی و معدنی می باشند. نمک های معدنی آنیونی شامل سولفیت، سیانید، سولفید، نیترات، کلرید، اگزالات، سولفات و فسفات بوده که معمولا در مایعات همراه با گاز خوراک و آب تاملینی سیستم وجود دارند. سولفات و تیو سولفات و تیو سیانات می توانند از واکنش اکسیژن و گاز سولفید هیدروژن و سیانیک اسید و گاز سولفید هیدروژن بوجود آیند که معمولا در ترکیب گاز خوراک وجود دارد. نمک های آلی شامل گلیکولات، پروپیونات، مالونات، بوتیرات، استات، فرمات و ساکسینات و کاتیون ها شامل سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و آمونیوم می باشند. این دستورالعمل جهت شناسایی کمی و کیفی نمک های گرماقوم (شامل استات، فرمات، کلراید، سولفات، تیوسولفات، تیوسیانات، سولفیت، نیترات، گلیکولات، ساکسینات، مالونات، بوتیرات، فسفات و کاتیون های سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم) می باشد.

<sup>1</sup> Heat Stable Salt

## ۱-هدف

۱-۱- هدف از این دستورالعمل اندازه گیری یون های گرما مقاوم که در محلول های آمین مورد استفاده در صنایع پالایش گاز بوجود می آید می باشد که توسط تکنیک کروماتوگرافی یونی انجام می گردد. این یون ها شامل استات، فرمات، کلراید، نیترات، فسفات، سولفیت، سولفات، اگزالات، تیوسولفات، تیوسیانات، کاتیون های سدیم، پتاسیم، منیزیم، آمونیوم، کلسیم، گلایکولات، بوتیرات، ساکسینات و پروپیونات می باشد.

۱-۲- این روش درخصوص انواع آمین های کارکرده و تمیز صنایع پالایش گاز کاربرد دارد.

۱-۳- آنالیز یون های گرما مقاوم توسط این روش مستقیما و بدون هرگونه عملیات آماده سازی اولیه انجام می شود و فقط نمونه مجهول توسط آب دیونیزه خالص به حجم رسانیده می شود.

۱-۴- آنالیز یون های سولفیت و سولفات به طور همزمان ممکن است ایجاد مشکل کند که اگر نمونه با محلول ۰/۰۳۶۵ درصد فرمالدهید به نسبت ۱:۱۰ رقیق شود، این مشکل مرتفع می گردد.

۱-۵- در این روش غلظت کاتیون ها بر آنالیز آنیون ها و بالعکس تاثیری ندارد.

## ۲-منابع

ASTM D 5827 (2009) "Standard Test Method for Analysis of Engine Coolant for Chloride and other Anions by Ion Chromatography"

ASTM D 1193 (2006) "Standard Specification for Reagent Water"

ASTM D 1176 (2014) "Standard Practice for Sampling and Preparing Aqueous Solutions of Engine Coolants or Antirusts for Testing Purposes"

ASTM E 177 (2013) "Standard Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods"

IC Metrohm Application Work AW CH6-0738-042002

### ۳- نمونه گیری

نمونه گیری از آمین موجود در واحد شیرین سازی گاز باید طبق نظر بهره بردار از محل مناسب و با ظرف نمونه گیری مناسب انجام گردد.

### ۴- روش آنالیز

#### ۴-۱- دستگاهی

۴-۱-۱- دستگاه کروماتوگرافی یونی مجهز به سیستم تصفیه دیالیز و یا فیلتر و آشکارساز هدایت سنجی با حساسیت و فرونشاندن<sup>۲</sup> شیمیایی و یا الکترونیکی به همراه ستون های Metrosep A Supp 5-250 (6.1006.530) برای آنالیزهای آنیونی (پلی وینیل الکل به همراه گروه های آمونیوم چهارتایی)، Metrosep Organic Acids (6.1005.200) برای آنالیزهای نمک های اسیدهای آلی (کو پلیمر پلی استیرن-دی وینیل بنزن به همراه گروه های سولفونیک اسید) و Metrosep C2-250 (6.1010.230) برای آنالیزهای کاتیونی (سیلیکاژل به همراه گروههای کربوکسیل).

۴-۱-۲- ترازوی دقیق با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم جهت ساخت نمونه های استاندارد جهت کالیبراسیون دستگاه کروماتوگرافی یونی.

#### ۴-۲- محلول ها

۴-۲-۱- محلول شوینده کربناته شامل ۳/۲ میلی مول بر لیتر سدیم کربنات و ۱/۰ میلی مول بر لیتر سدیم هیدروژن کربنات برای آنالیز آنیونی، ۰/۵ میلی مول بر لیتر اسید سولفوریک محتوی ۱۵٪ استن برای آنالیز نمک های اسیدهای آلی و ۴/۰ میلی مول بر لیتر تارتاریک اسید و ۰/۷۵ میلی مول بر لیتر دی پیکولینیک اسید برای آنالیز کاتیونی.

۴-۲-۲- محلول فرونشاندن شامل ۱۰ میلی مول بر لیتر اسید سولفوریک در آب خالص برای آنالیز آنیونی و ۰/۲۵ میلی مول بر لیتر برای آنالیز نمک های اسیدهای آلی (در صورت استفاده از فرونشاندن شیمیایی).  
نکته: آنالیز کاتیونی نیاز به محلول فرونشاندن ندارد.

<sup>2</sup> Suppressor

۳-۲-۴- نمونه مجهول توسط آب دیونیزه با توجه به حد بالا و پایین تشخیص، رقیق می شود تا غلظت مورد نظر در محدوده فوق قرار گیرد.

نکته ۱: مقاومت ویژه آب خالص مورد استفاده باید بالای  $18 \Omega$  باشد.

نکته ۲: مواد شیمیایی مورد استفاده باید HPLC Grade<sup>۳</sup> باشد.

### ۳-۴- روش کار

۱-۳-۴- تمامی محلول ها باید با فیلتر ۰/۴۵ میکرون تصفیه شوند.

۲-۳-۴- نمونه های استاندارد شامل اجزای مورد نظر به دستگاه تزریق شده و سپس زمان بازداری<sup>۴</sup> هر ترکیب مشخص گردد. در مرحله بعد نمونه استاندارد شامل تمام یون ها در حداقل چهار غلظت تهیه شده و به ترتیب به دستگاه تزریق شود. سپس این غلظت ها به عنوان نمونه معلوم به دستگاه معرفی شده و کالیبره گردد. در مرحله بعد نمونه مجهول به حجم رسانده شده به دستگاه تزریق شده و غلظت های دقیق نمونه بدست آید.

### ۴-۴- محاسبات

۱-۴-۴- باید محدوده کالیبراسیون دستگاه در بر گیرنده محدوده غلظت مورد نظر باشد.

۲-۴-۴- ضریب همبستگی<sup>۵</sup> هر منحنی کالیبراسیون باید بیشتر از ۰/۹۹۹ باشد.

۳-۴-۴- نرم افزار دستگاه به طور اتوماتیک و با توجه به منحنی کالیبراسیون برای هر یون، غلظت را بیان می کند. لازم است فاکتور رقت نیز در نتیجه محاسبات لحاظ شود.

۴-۴-۴- درصد اختلاف نسبی<sup>۶</sup> برای دو تزریق یکسان از یک نمونه از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\%RPD = \frac{(A - B)}{\frac{A + B}{2}} \times 100$$

<sup>3</sup> High Performance Liquid Chromatography

<sup>4</sup> Retention Time

<sup>5</sup> Correlation Factor

<sup>6</sup> Relative Percent Difference (RPD)

A = غلظت اندازه گیری شده در تزریق اول

B = غلظت اندازه گیری شده در تزریق دوم

باید درصد اختلاف نسبی زیر ۲۰ درصد باشد.

۴-۴-۵- حد تشخیص این روش به صورت جدول ۱ می باشد.

**جدول ۱- حد تشخیص ترکیبات گرما مقاوم (بر حسب ppm)**

نمونه	استات	فرمات	کلراید	سولفات	اگرالات	سدیم	تیوسولفات	تیوسیانات	مالونات	ساکسینات	بوتیرات	گلیکولات	پروپیونات	نترات	فسفات	سولفیت	پتاسیم	منیزیم	آمونیم	کلسیم
حد تشخیص	۱۰	۵	۱	۱۰	۱۰	۱	۵	۱۰	۵	۵	۴	۵	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰

۴-۴-۶- نمونه های کروماتوگرام کاتیونی، آنیونی و اسیدهای آلی بترتیب در پیوست های الف، ب و پ آورده شده

است.



## پیوست الف - نمونہ کروماتوگرام کاتیونی

Report date: 2010/09/09 09:50:07 E.U  
 Printed by: gas

Ident: 1008-01  
 Analysis from: 2010/06/27 01:29:12 E.U  
 File: u6271329.chw Last save: 2010/06/27 02:50:43 E.U

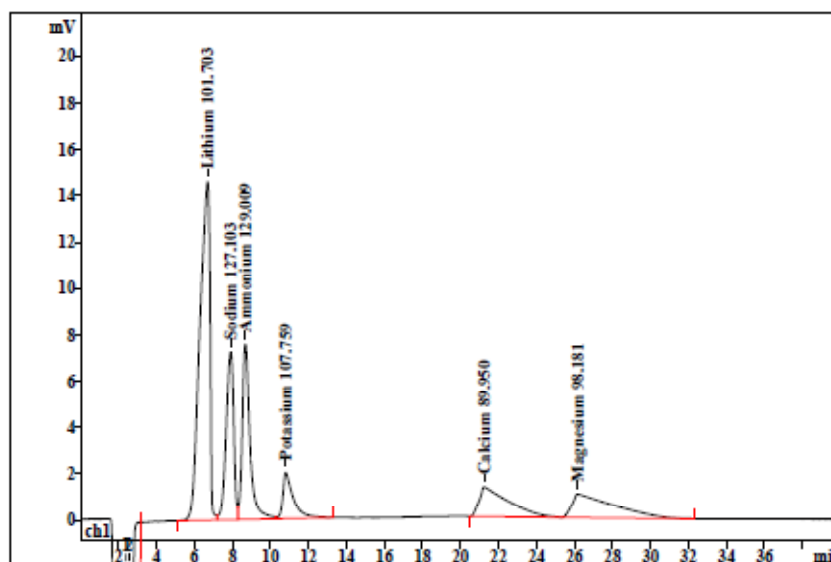
Method: C2\_250.mtw Last save: 2010/06/27 01:27:30 E.U  
 Run operator: gas  
 Analysis number: 1213

SAMPLE: 13890406  
 Vial number: 0  
 Volume: 10.0 µL  
 Dilution: 1.00  
 Amount: 1.0000

COLUMN: METROSEP C 2 - 250 (6.1010.230)  
 Size: 4.0 x 250 mm  
 Number:  
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT: 4 mmol/L Tartaric acid / 0.75 mmol/L Dipicolinic acid

Flow: 1.00 mL/min  
 Temperature: 35.0°C  
 Pressure: 9.6 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height mV	Area mV*sec	Conc. mg/L	Name
1	2.41	132.81	1360.647	0.000	
2	2.55	92.80	1966.256	0.000	
3	6.69	14.60	536.684	101.703	Lithium
4	7.91	7.24	200.407	127.103	Sodium
5	8.69	7.57	214.495	129.009	Ammonium
6	10.81	1.99	77.260	107.759	Potassium
7	21.25	1.28	137.520	89.950	Calcium
8	26.16	1.02	156.383	98.181	Magnesium
8	40.00	259.32	4649.653	653.705	

This report has been created by IC Net  
 METROHM LTD

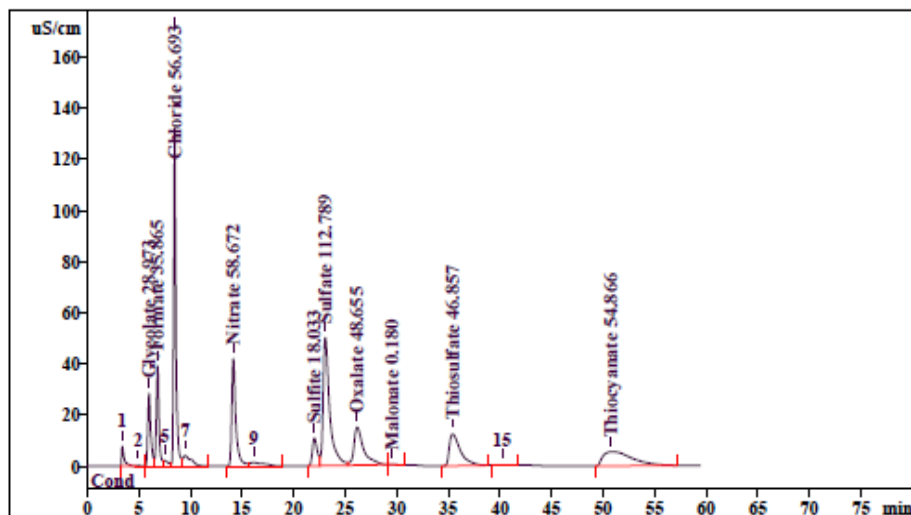
## پیوست ب - نمونه کروماتوگرام آبیونی

Vial number: 0  
 Volume: 20.0 µL  
 Dilution: 1.00  
 Amount: 1.0000

COLUMN: Metrosep A supp 5-250 (6.1006.530)  
 Size: 4.6 x 250 mm  
 Number:  
 Part.size: 5.0 µm

ELUENT: 1.0 mmol/L sodium hydrogen carbonate+3.2 mmol/L sodium carbonate

Flow: 0.70 mL/min  
 Temperature: 35.0 °C  
 Pressure: 11.0 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name
1	3.41	7.78	139.301	0.000	
2	4.96	0.27	4.015	0.000	
3	6.01	28.55	579.453	28.973	Glycolate
4	6.84	39.40	717.294	35.865	Formate
5	7.53	2.20	74.615	0.000	
6	8.50	132.78	1932.900	56.693	Chloride
7	9.51	4.14	233.612	0.000	
8	14.17	42.15	1173.444	58.672	Nitrate
9	16.14	1.39	139.372	0.000	
10	22.03	10.90	360.658	18.033	Sulfite
11	23.09	50.13	2255.777	112.789	Sulfate
12	26.17	14.83	973.109	48.655	Oxalate
13	29.54	0.08	3.601	0.180	Malonate
14	35.43	12.42	937.132	46.857	Thiosulfate
15	40.28	0.17	13.279	0.000	
16	50.86	5.53	1097.314	54.866	Thiocyanate
16	59.44	352.74	10634.875	461.582	

This report has been created by IC Net  
 METROHM LTD

## پیوست پ - نمونه کروماتوگرام اسیدهای آلی

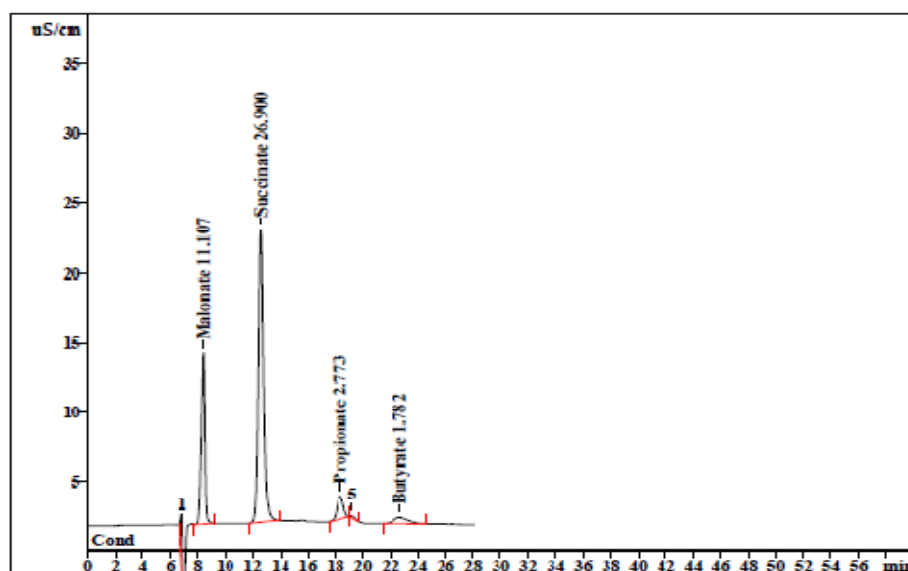
Ident: Propionate+Succinate+Malonate+Butyrate-02  
 Analysis from: 2010/07/05 04:59:45 E.U  
 File: u7051659.chw Last save: 2010/07/05 05:30:44 E.U  
 Manual peaks!  
 Method: Organic\_acids.mtw Last save: 2010/07/05 04:46:44 E.  
 Run operator: gas  
 Analysis number: 1258

SAMPLE: 13890414  
 Vial number: 1  
 Volume: 20.0 uL  
 Dilution: 1.00  
 Amount: 1.0000

COLUMN: METROSEP ORGANIC ACIDS (6.1005.200)  
 Size: 7.8 x 250 mm  
 Number:  
 Part.size: 10.0 um

ELUENT: 0,5 mmol/L H2SO4 + 15% Aceton

Flow: 0.50 mL/min  
 Temperature: 35.0 °C  
 Pressure: 1.9 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. ppm	Name
1	6.88	4.19	40.975	0.000	
2	8.43	12.81	222.137	11.107	Malonate
3	12.58	21.26	538.007	26.900	Succinate
4	18.33	1.67	55.459	2.773	Propionate
5	19.21	0.17	3.977	0.000	
6	22.66	0.47	35.647	1.782	Butyrate
6	28.17	40.57	896.203	42.562	

This report has been created by IC Net  
 METROHM LTD