

IGS-R-CH-056-3(0)

بهمن ۱۳۹۳

Approved

مصوب



شرکت ملی گاز ایران

مدیریت پژوهش و فناوری

امور تدوین استانداردها

IGS

دستورالعمل

روش اندازه گیری آروماتیک های سبک در محلول آمین

Method for measuring of light aromatics (BTEX)  
in amine solution



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- اصطلاحات
۴	۴- نمونه گیری
۴	۵- خلاصه روش
۴	۶- اهمیت و کاربرد
۵	۷- مزاحمت ها
۵	۸- دستگاهی
۶	۹- مواد شیمیایی
۶	۱۰- مخاطرات
۶	۱۱- تهیه نمونه ها
۷	۱۲- آماده سازی دستگاه ها
۷	۱۳- استخراج و کالیبراسیون
۹	۱۴- روش کار
۱۰	۱۵- محاسبه
۱۱	۱۶- گزارش
۱۵	مآخذ

## پیشگفتار

حلال های موجود در فرآیندهای تصفیه گاز بعد از مدتی به دلیل پاره ای عوامل درونی و بیرونی به یک سری ترکیبات شیمیایی آلوده شده و با تجمع آنها در این حلال ها قدرت تصفیه گاز کاهش، مصرف حلال افزایش و سرعت خوردگی نیز افزایش می یابد. لذا جهت دستیابی به شرایط عملیاتی مطلوب لازم است در اولین قدم این ترکیبات به صورت دوره ای، چه از نظر کیفی و چه کمی شناسایی و آنالیز گردند. یکی از انواع آلودگی ها، آلودگی ناشی از آروماتیک های سبک شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن ها (BTEX) می باشند. این ترکیبات به علت ساختار شیمیایی شان بسیار فرار بوده، اثرات زیست محیطی مخربی دارند و از طرف دیگر دارای طیف جرمی ویژه ای می باشند که اندازه گیری آنها را در مقادیر بسیار ناچیز امکان پذیر می کند. این دستورالعمل روشی ساده و عملی برای آنالیز این آلودگی ها در محلول آمین ها و گلیکول پالایشگاه های گازی می باشد. در این روش پس از استخراج آروماتیک های فرار با حلال هگزان با اضافه نمودن استاندارد داخلی، به کمک کروماتوگرافی گازی، اندازه گیری صورت می گیرد. که از جمله مزایای این روش تکرار پذیری مناسب و خطای کمتر از ۰.۵٪ می باشد.

## ۱- هدف

۱-۱- این دستورالعمل روش اندازه گیری مقادیر کمی آلودگی آروماتیک های سبک شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن ها (BTEX) در محلول های آمین پالایشگاهی به کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی می باشد.

۱-۲- با انتخاب حلال استخراج مناسب، می توان انواع ترکیبات آلی فرار<sup>۱</sup> VOC در محلول های آبی یا آمین مورد استفاده در صنایع نفت و گاز را تعیین نمود.

۱-۳- این روش برای تعیین BTEX ها در محدوده ۱ ppm تا سقف انحلال این ترکیبات در محلول های آبی- آمینی می باشد.

۱-۴- این دستورالعمل شامل تمامی موارد ایمنی مورد نیاز در هر آزمایشگاهی نمی باشد لذا با توجه به شرایط کاری و امکانات آزمایشگاهی رعایت مسایل ایمنی توسط آزمایشگر ضروری است.

## ۲- منابع

در تدوین دستورالعمل حاضر از منابع زیر استفاده شده است:

ASTM D 3437 (1999) "Standard Practice for Sampling and Handling Liquid Cyclic Products"

ASTM D 4307 (1999) "Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards"

ASTM D 4790 (1999) "Standard Terminology of Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals"

ASTM D 6809 (2002) "Standard Guide for Quality Control and Quality Assurance Procedures for Aromatic Hydrocarbons and Related Materials"

ASTM E 29 (2008) "Standard Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications"

---

<sup>1</sup> Volatile Organic Compound

**ASTM E 355 (2001)** “Standard Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships”

**ASTM E 691 (1999)** “Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method”

**ASTM E 1510 (2000)** “Standard Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs”

آیین نامه‌های OSHA ، CFR 29 پاراگراف 1910.1000 و 1910.1200

### **۳- اصطلاحات**

۳-۱- برای بکارگیری اصطلاحات به ASTM D 4790 مراجعه شود.

### **۴- 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.

### **۵- خلاصه روش**

۵-۱- پس از سه مرحله استخراج محلول آمین با هگزان و جدا سازی فاز آلی، مقدار معلومی از استاندارد داخلی به مجموع فاز آلی اضافه شود. نمونه کاملاً مخلوط شده و بوسیله GC مجهز به آشکارساز (FID) آنالیز گردد. سطح زیر پیک هریک از ترکیبات BTEX و استاندارد داخلی اندازه گیری شود. مقدار هریک از آروماتیک ها از نسبت سطح زیر پیک استاندارد داخلی به سطح زیر پیک آروماتیک مورد نظر محاسبه گردد. نتایج بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم حلال (ppm) گزارش شود.

### **۶- اهمیت و کاربرد**

۶-۱- این روش برای اندازه گیری آروماتیک های سبک در محلول های آمین مورد استفاده در پالایشگاه های گاز تنظیم شده است. می توان از آن برای اندازه گیری این آلودگی ها در محلول های آبی یا آبی- آلی

با قطبیت زیاد نیز استفاده کرد. همچنین با دقت در انتخاب حلال مورد استفاده در استخراج و آلودگی های احتمالی در آن می توان VOC های دیگر را نیز اندازه گیری کرد.

## ۷- مزاحمت ها

۷-۱- انتخاب استاندارد داخلی باید به دقت انجام شود. با توجه به دستگاه گاز کروماتوگراف و توانایی ستون و همچنین محدودیت حلالیت گونه های شیمیایی آن می توان از گروه کتون ها به جای الکل ها استفاده نمود. (مثلا دی بنزو فنون یا متیل بنزوفنون).

۷-۲- حلال مورد استفاده نیز نباید آلودگی آروماتیک داشته باشد.

## ۸- دستگاهی

### ۸-۱- کروماتوگراف گازی

شامل هر دستگاه کروماتوگرافی که دارای آشکار ساز FID بوده و بتواند در شرایطی که در جدول ۱ بیان شده کار کند، می باشد. دستگاه باید حساسیت مورد نیاز برای پاسخ گویی به آلاینده ها تا حد ۱ ppm را داشته باشد (ارتفاع پیک باید حداقل دو برابر نویز دستگاه باشد). ستون دستگاه از نوع CP-Sil PONA CB (ساخت شرکت واریان) است.

### ۸-۲- ستون های معادل

هر ستونی که قادر به تفکیک ترکیبات مورد نظر باشد قابل استفاده است. در کاتالوگ های شرکت های مطرح مثل Supelco ، Agilent و Restek ستون های پیشنهادی مختلفی از جمله HP1 ، DB5 ، DB1 و CP-sil پیشنهاد شده است.

**۸-۳- ثبات<sup>۲</sup>**

ثبات با انتگرسیون الکترونیک توصیه می شود.

**۹- مواد شیمیایی**

۹-۱- مواد با خلوص آزمایشگاهی<sup>۳</sup> باید مورد استفاده قرار گیرد. در غیر این صورت خلوص در متن ذکر شده است.

۹-۲- برای تهیه محلول های استاندارد آروماتیک ها در آمین به بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، ارتو-زایلن، متا-زایلن و پارا-زایلن با خلوص بالای ۹۹/۵ درصد نیاز می باشد و یا از مخلوط استانداردهای تجاری استفاده شود.

۹-۳- DEA ، MDEA یا هر آمین دیگر را در خلوص آزمایشگاهی با مقدار مشخصی از آب مقطر مخلوط کرده تا درصد آمین آن مشابه فرمولاسیون مورد استفاده در پالایشگاه مورد نظر گردد.

۹-۴- گازهای مورد استفاده در GC باید خلوص بالای % ۹۹/۹۹۹ را داشته باشند.

۹-۵- پروپانل یکی از استانداردهای داخلی ممکن است. با توجه به محلول مورد استفاده، انواع کتون های سنگین نیز مناسب خواهند بود، به شرط آنکه قاعده ۶-۱ در موردشان رعایت گردد.

**۱۰- مخاطرات**

رعایت آیین نامه های OSHA، برگه های ایمنی ارسالی توسط فروشندگان مواد و وسایل، و آیین نامه های داخلی برای استفاده از مواد و تجهیزات الزامی است.

**۱۱- تهیه نمونه ها**

۱۱-۱- نمونه ها باید مطابق استاندارد ASTM D 3437 تهیه گردند.

<sup>2</sup> recorder

<sup>3</sup> Reagent Grade



## ۱۲- آماده سازی دستگاه ها

۱۲-۱- دستورالعمل سازنده دستگاه برای نصب و آماده سازی<sup>۴</sup> ستون انجام شود. دستورالعمل‌های ASTM E 355 و ASTM E 1510 برای اطلاعات اضافی در زمینه کروماتوگرافی بررسی شود.

## ۱۳- استخراج و کالیبراسیون

### ۱-۱۳- مخلوط BTEX

در یک ظرف نمونه سپتوم دار به کمک ترازو با دقت  $0.0001$  gr از هر یک از ترکیبات خالص بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن، مقدار مشخصی را ریخته بگونه ای که نسبت آنها به نسبت این مواد در آمین آلوده پالایشگاهی نزدیک باشد. سپس درصد وزنی هر ترکیب در مخلوط را به دقت محاسبه کنید.

### ۲-۱۳- محلول استاندارد کالیبراسیون

با توجه به محدوده غلظت آلودگی ها در محلول آمین پالایشگاه، ۵۰۰ گرم محلول آمین تازه (عاری از ترکیبات BTEX) در یک بالن حجمی به کمک سرنگ با مقدار مورد نیاز از مخلوط BTEX استاندارد (مثلا برای مقادیر ذکر شده در بالا ۲۸۰ میکرولیتر یا ۲۴۵ میلیگرم اگر بتوان از ترازو استفاده نمود بهتر است) آلوده گردد. در بالن را بسته و به شدت بهم زده شود. با توجه به فرار بودن ترکیبات BTEX اگر از محلول، همان موقع استفاده نمی شود، در آن را محکم کرده و در یخچال نگهداری گردد.

**تبصره:** با توجه به اینکه ترکیب درصد مواد موجود در آمین صنعتی متفاوت بوده و بر روی ضرایب استخراج تاثیر گذار هستند، بنابراین می توان به جای استفاده از محلول آمین تازه آزمایشگاهی، مقدار مورد نیاز از آمین صنعتی آلوده را وزن و در یک بشر بزرگ ریخته آن را تا ۶۰-۸۰ درجه سانتیگراد گرم نموده و به مدت ۴ ساعت با عبور هوا آن را از آلودگی پاک نمود. آب تبخیر شده را نیز می توان با وزن کردن مجدد به آن اضافه نمود. البته قبل از استفاده به عنوان آمین عاری از آلودگی باید به وسیله استخراج و تزریق به GC احتمال وجود آروماتیک ها در آن تست شود.

<sup>4</sup> Conditioning

**۱۳-۳- محلول استاندارد داخلی**

به دلیل کم بودن وزن استاندارد داخلی خالص مورد نیاز برای هر آنالیز و اضافه کردن آن باعث خطای زیاد در همه آنالیزها خواهد شد. بنابراین ابتدا در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، محلولی با غلظت حدوداً ۷۰۰ ppm از ۲-پروپانل در هگزان تهیه کرده سپس حدود ۱۰ میلی‌لیتر (حدود ۶/۵-۶ گرم) از این محلول در انتهای مرحله استخراج به مخلوط حلال اضافه و به دقت وزن شود.

**۱۳-۴- استخراج مایع - مایع**

(این کار بطور جداگانه برای دو نمونه استاندارد و مجهول پالایشگاهی انجام می‌گیرد)

نزدیک به ۱۰۰ گرم محلول آمین به دقت وزن و به قیف جدا کننده منتقل شود. حدود ۱۵ ml هگزان نرمال (معادل ۱۰ گرم) را به قیف اضافه کرده، پس از بهم زدن (حدود ۳-۵ دقیقه) آن را برای چند دقیقه ساکن نگه داشته تا فاز آلی - آبی از هم جدا شود. سپس فاز آبی جهت استخراج مجدداً به یک بشر منتقل شده و فاز آلی در ارلن در دار ریخته شود. مرحله استخراج، دو مرتبه دیگر نیز تکرار شده و مجموع سه مرحله هگزان جمع آوری شده به یک بالن ژوژه ۵۰ ml منتقل گردد (وزن بالن خالی یادداشت شود). ته ارلن احتمالاً کمی محلول آمین ته نشین می‌شود. بنابراین انتقال آن به بالن باید با احتیاط بوده و ته ارلن نیز با کمی هگزان شسته و به بالن منتقل شود. مجموع هگزان استخراجی را وزن نموده و در مرحله آخر ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استوک استاندارد داخلی به آن اضافه شود. دوباره آن را وزن کرده با توجه به وزن محلول بالا با اعمال ضرایب رقیق سازی، غلظت استاندارد داخلی در محدوده ۱۰۰-۱۳۰ ppm خواهد بود.

**۱۳-۵- کروماتوگرام**

از هر یک از نمونه‌ها یک میکرولیتر به دستگاه تزریق شود. نمونه‌ای از کروماتوگرام حاصل در شکل ۱ آورده شده است.

۱۳-۶- فاکتور پاسخ<sup>۵</sup>

برای هر یک از آروماتیک ها با داشتن سطح زیر پیک استاندارد داخلی، سطح زیر پیک ترکیبات آروماتیک و غلظت های آنها، فاکتور پاسخ به شکل زیر قابل محاسبه است:

$$R_i = A_s C_i^* / C_s A_i$$

$R_i$ : فاکتور پاسخ ترکیب آروماتیک مورد نظر نسبت به استاندارد داخلی

$A_i$ : سطح زیر پیک ترکیب آروماتیک مورد نظر

$A_s$ : سطح زیر پیک استاندارد داخلی

$C_s$ : غلظت استاندارد داخلی بر حسب میلی گرم به کیلوگرم

$C_i^* = C_i$  / وزن کل هگزان / وزن آمین \*  $C_i$  (غلظت اصلاح شده ترکیب آروماتیک مورد نظر)

$C_i$ : غلظت ترکیب آروماتیک مورد نظر بر حسب میلی گرم به کیلوگرم

## ۱۴- روش کار

## ۱۴-۱- آنالیز

مطابق جدول ۱، با توجه به نرم افزار دستگاه، از قبل روش<sup>۶</sup> خاصی مورد نیاز جهت آنالیز BTEX ها ایجاد گردد. پس از آماده شدن دستگاه یک میکرولیتر از محلول استخراج شده از محلول آمین استاندارد به دستگاه تزریق شده و سطح زیر پیک ۲- پروپانول و ترکیبات BTEX ثبت گردد. جهت رسم منحنی از نسبت سطح زیر پیک هر ترکیب به سطح زیر پیک ۲- پروپانول در مقابل نسبت غلظت هر ترکیب به غلظت ۲- پروپانول (بر حسب ppm) استفاده شود. شیب خط این نمودار، معکوس فاکتور پاسخ نسبی<sup>۷</sup> هر ترکیب را در مقابل ۲- پروپانول نشان می دهد (شکل های ۲-۶).

با توجه به معادله خط راست  $y=ax+b$ ، شیب خط معادله کالیبراسیون، معکوس فاکتور پاسخ را خواهد داد.

$$A_i/A_s = (1/R_i) C_i^*/C_s$$

<sup>۶</sup> response factor

<sup>۷</sup> Method

<sup>۸</sup> Relative Response Factor (RRF)

به فاکتور پاسخی بدست آمده از نمودار فاکتور پاسخ نسبی یا فاکتور پاسخ داخلی می گویند. جهت افزایش دقت، حداقل سه تا چهار بار تزریق محلول استخراجی از نمونه آلوده شده استاندارد انجام گیرد. از محلول هگزان استخراجی از نمونه های آمین آلوده صنعتی نیز به همین صورت یک میکرولیتر به دستگاه تزریق و سطح زیر پیک ترکیبات برای محاسبات بعدی یادداشت گردد.

**جدول ۱- شرایط دستگاه GC برای آنالیز آروماتیکیهای استخراج شده از محلول آمین**

280 °C	دمای Injector
280 °C	دمای آشکارساز FID
35 °C	دمای اولیه ستون
8 min	زمان ماندن در دمای اولیه
200 °C	دمای نهایی ستون
10 min	حداقل زمان ماندن در دمای نهایی
5 °C/min	شیب افزایش دما از ۳۵ به ۲۰۰
60 min	زمان کل آنالیز
1 µlit	حجم تزریق
49.5 psi	فشار گاز حامل
100	نسبت Split
CP-Sil PONA CB varian 100m, 0.25mm	نوع ستون و طول

## ۱۵- محاسبه

### ۱۵-۱- نمونه مجهول

غلظت هریک از ترکیبات آروماتیک را به شکل زیر محاسبه کنید:

$$C \text{ (ppm)} = \frac{\text{Area}_{\text{(Sample)}}}{\text{Area}_{\text{(2-prop)}}} \times C_{2\text{-prop}} \text{ (ppm)} \times \frac{\text{وزن هگزان مورد استفاده}}{\text{وزن آمین مورد استخراج}} \times R.R.F$$

لازم به ذکر است که در نرم افزار دستگاه های مدرن GC محاسبات کالیبراسیون را می توان در روش آنالیز اعمال نمود تا محاسبات بعدی به صورت خودکار انجام پذیرد. به این ترتیب با توجه به اینکه وزن نمونه آمین مورد استفاده و همچنین هگزان مورد استفاده جهت استخراج در آزمون های مختلف متفاوت خواهد بود در موقع کالیبراسیون ضریب تصحیح وزن (کل هگزان / وزن آمین) در غلظت محلول های استاندارد تهیه شده ضرب و به عنوان غلظت اولیه به دستگاه داده شود. از طرف دیگر در موقع آنالیز نمونه های مجهول، ضریب (وزن آمین / وزن کل هگزان) به عنوان ضریب تصحیح در غلظت گزارش شده توسط دستگاه ضرب و به عنوان نتیجه نهایی گزارش گردد.

### ۱۵-۲- فاکتور پاسخ نسبی

با تغییر غلظت اولیه آروماتیک ها در محلول آمین در یک غلظت تقریباً ثابت از استاندارد داخلی نموداری بدست خواهد آمد که شیب آن فاکتور پاسخ نسبی را خواهد داد (شکل های ۶-۲).

### ۱۶- گزارش

۱۶-۱- هر یک از آلودگی ها را تا ۱ ppm گزارش کرده و آلودگی های کمتر ۱ ppm را به شکل  $1 \text{ ppm} <$  وارد کرده تا در مجموع مقدار صفر در محاسبات برای آنها در نظر گرفته شود.

جدول ۲- نتایج آنالیز صحت سنجی روش با دو نمونه استاندارد ۱۲۷ و ۲۸۵ ppm آروماتیک های BTEX. از هر محلول آمین دو نمونه جداگانه استخراج و از هر نمونه استخراجی دو تزریق به GC انجام گرفته است.

	130ppm1-1		out of calculation	
	GC output	Calc	real amount	error %
Bz	85.52	75.33	84.77	
To	23.21	21.56	24.68	
Ebz	11.60	10.77	11.95	
o-Xy	5.66	5.26	5.90	
total		112.92	127.30	-11.30
corection factor	0.93			
corection for Bz of solvent	4.1ppm			

	130ppm1-2			
	GC output	Calc	real amount	error %
Bz	98.07	86.99	84.77	
To	27.86	25.88	24.68	
Ebz	13.02	12.09	11.95	
o-Xy	7.03	6.53	5.90	
total		131.48	127.30	3.29
corection factor	0.93			
corection for Bz of solvent	4.1ppm			

	130ppm2-1			
	GC output	Calc	real amount	error %
Bz	92.69	83.07	84.77	
To	26.05	24.49	24.68	
Ebz	13.31	12.51	11.95	
o-Xy	6.64	6.24	5.90	
total		126.31	127.30	-0.77
corection factor	0.94			
corection for Bz of solvent	4.1ppm			

	130ppm2-2			
	GC output	Calc	real amount	error %
Bz	89.05	79.64	84.77	
To	24.45	22.99	24.68	
Ebz	12.39	11.65	11.95	
o-Xy	6.25	5.88	5.90	
total		120.16	127.30	-5.61
corection factor	0.94			
corection for Bz of solvent	4.1ppm			

	mean value	error of mean value %	standard deviation
Bz	83.23	-1.81	3.67
To	24.45	-0.92	1.44
Ebz	12.09	1.13	0.43
o-Xy	6.22	5.34	0.33
total	125.99	-1.03	5.67

285ppm1-1				
	GC output	Calc	real amount	error %
Bz	188.86	197.17	189.80	
To	53.24	56.74	55.27	
Ebz	26.02	27.73	26.76	
o-Xy	12.55	13.37	13.20	
<b>total</b>		<b>295.01</b>	<b>285.03</b>	<b>3.50</b>
corection factor	1.07			
corection for Bz of solvent	4.10			

285ppm1-2				
	GC output	Calc	real amount	error %
Bz	174.81	182.19	189.80	
To	48.90	52.11	55.27	
Ebz	23.84	25.41	26.76	
o-Xy	11.59	12.35	13.20	
<b>total</b>		<b>272.07</b>	<b>285.03</b>	<b>-4.55</b>
corection factor	1.07			
corection for Bz of solvent	4.10			

285ppm2-1				
	GC output	Calc	rreal amount	error %
Bz	210.78	191.84	189.80	
To	59.57	55.37	55.27	
Ebz	28.98	26.94	26.76	
o-Xy	14.23	13.23	13.20	
<b>total</b>		<b>287.38</b>	<b>285.03</b>	<b>0.82</b>
corection factor	0.93			
corection for Bz of solvent	4.10			

285ppm2-2				
	GC output	Calc	rreal amount	error %
Bz	209.85	190.98	189.80	
To	59.39	55.21	55.27	
Ebz	28.95	26.91	26.76	
o-Xy	14.12	13.13	13.20	
<b>total</b>		<b>286.23</b>	<b>285.03</b>	<b>0.42</b>
corection factor	0.93			
corection for Bz of solvent	4.10			

	mean value	error of mean value %	standard deviation
Bz	190.55	0.39	6.20
To	54.86	-0.74	1.96
Ebz	26.75	-0.05	0.97
o-Xy	13.02	-1.36	0.45
<b>total</b>	<b>285.17</b>	<b>0.05</b>	<b>9.57</b>

\* به دلیل فرار بودن ترکیبات آلی (VOC) تهیه نمونه، استانداردها و نگهداری از نمونه اهمیت ویژه دارد. مخصوصاً برای بنزن به دلیل نقطه جوش پایین، عدم دقت خطای زیادی را ایجاد می کند.

\* با توجه به دستی بودن قسمت استخراج، خطای سیستماتیک مربوط به استخراج قابل حذف کردن نخواهد بود.

\* چون ستون PONA قادر به جداسازی هر سه ایزومر زایلین (ارتو، متا و پارا) می باشد در محاسبات سطح، جمع سطح زیر پیک آنها باید استفاده شود.

\* برای کاهش خطای تزریق، مقدار تزریق یک میکرولیتر انتخاب شده است و split روی ۱۰۰ قرار داده شده است. اگر حساسیت دستگاه پایین بود می توان نسبت split را کمتر نمود.

\* اگر در آنالیز ترکیبات فرار آلی (VOC ها) نیاز به آنالیز هگزان نیز بود می توان از حلال های آلی دیگر مثل اکتان یا ایزو اکتان استفاده نمود.

\* خطاهای سیستماتیک مربوط به استخراج، ترازو و سرنگ های میکرولیتر در استاندارد سازی در جای خود باقی است، انحراف معیار اندازه گیری ها دقت روش را نشان می دهد. به دلیل فرار بودن ترکیبات آلی (VOC) تهیه نمونه، استانداردها و نگهداری از نمونه اهمیت ویژه دارد. مخصوصاً برای بنزن به دلیل نقطه جوش پایین، عدم دقت خطای زیادی را ایجاد می کند.

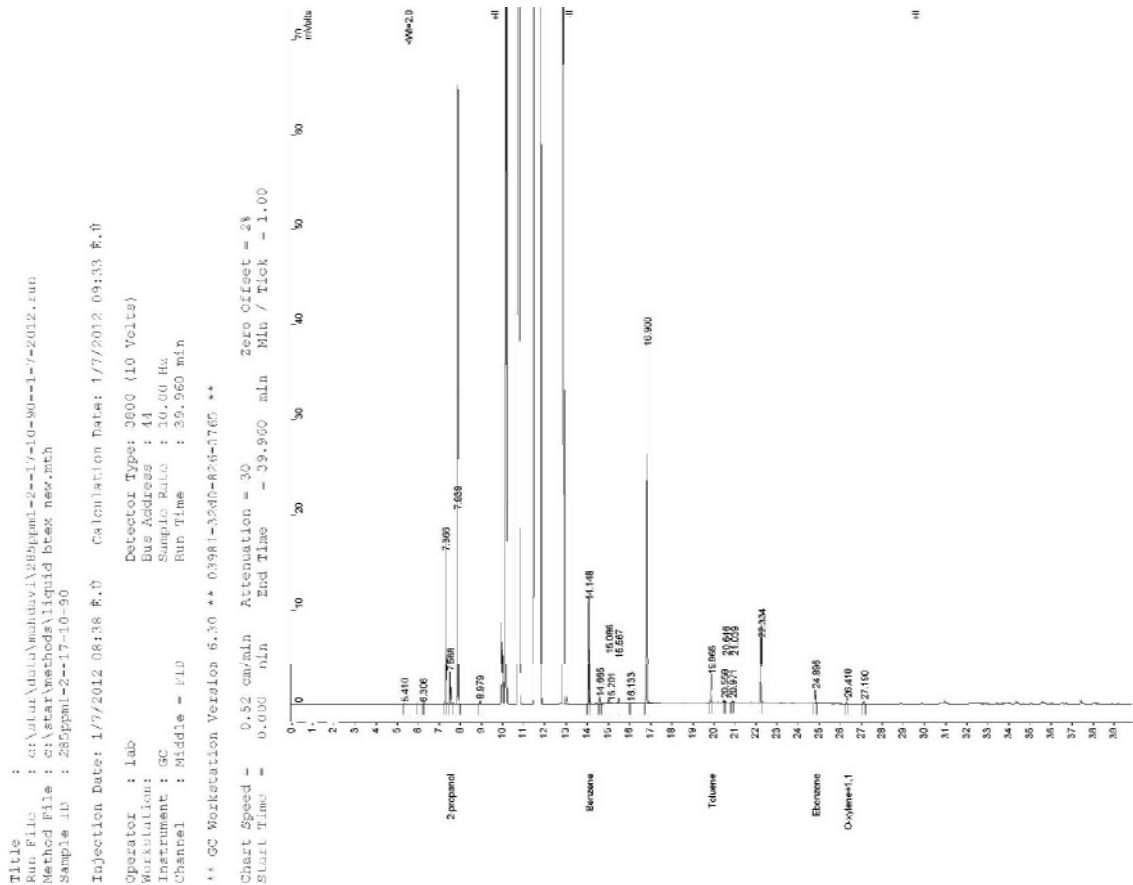
\* با توجه به فرار بودن ترکیبات آلی نحوه نمونه برداری و نگهداری از نمونه ها بسیار مهم می باشد، بنابراین توصیه می شود ظرف نمونه برداری اصلی در پالایشگاه دارای درپوش محکم بوده و به گونه ای از آمین پر شود که فضای خالی بالای ظرف باقی نماند. همچنین در صورت امکان تا قبل از انتقال یا استفاده در یخچال (بدون یخ زدگی) نگه داری شود.

\* برای اندازه گیری آلودگی ها تا مقدر ppb می توان از روش های تغلیظ با فاز جامد [۸] استفاده نمود.



**مآخذ:**

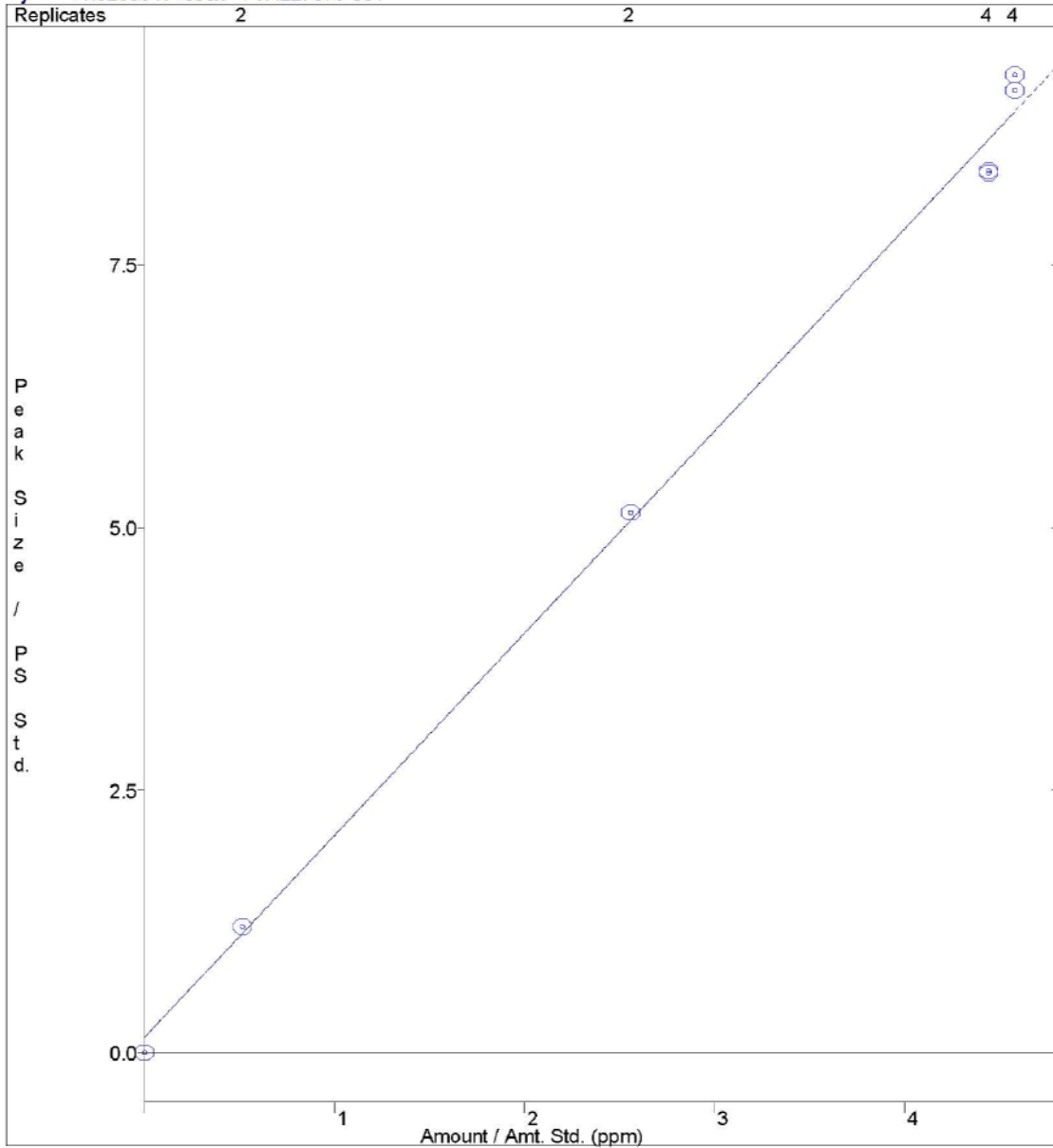
- 1- ASTM: D 5580 – 02 (2007) , Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography
- 2- ASTM: D2908 – 91 (2011) , Standard Practice for Measuring Volatile Organic Matter in Water by Aqueous-Injection Gas Chromatography
- 3- Agilent Application note 228-324
- 4- Skinner, F. Douglas, Dirk L. Reif and Amy Wilson, "BTEX and other VOC Emissions from a Natural Gas Amine Sweetener," Gas Research Institute, Research Report No. GRI-96/0048, February 1996
- 5- Reif, Dirk L., F. Douglas Skinner, Amy C. Wilson and James N. Evans, "Measurement of BTEX Emissions from the Regenerator Vents of Amine Units", 1995 GRI Glycol Dehydrator/Gas Processing Air Toxics Conference, Denver, Colorado, 1995
- 6- Morrow, David C. and Kevin M. Lunsford, "Removal and Disposal of BTEX Components from Amine Plant Acid Gas Streams," Seventy-sixth GPA Annual Convention, 1997
- 7- Hlavinka, Michael W., Vicente N. Hernandez-Valencia, and Jerry A. Bullin, "Influence of Process Operations on VOC and BTEX Emissions from Glycol Dehydration Units," Seventy-second GPA Annual Convention, 1993
- 8- Pawliszyn J.: Handbook of Solid Phase Micro Extraction, Chemical Industry Press, 2009



شکل ۱- کروماتوگرام محلول حاوی BTEX و ۲- پروپانول تزریق شده به دستگاه Varian CP 3800 با ستون PONA

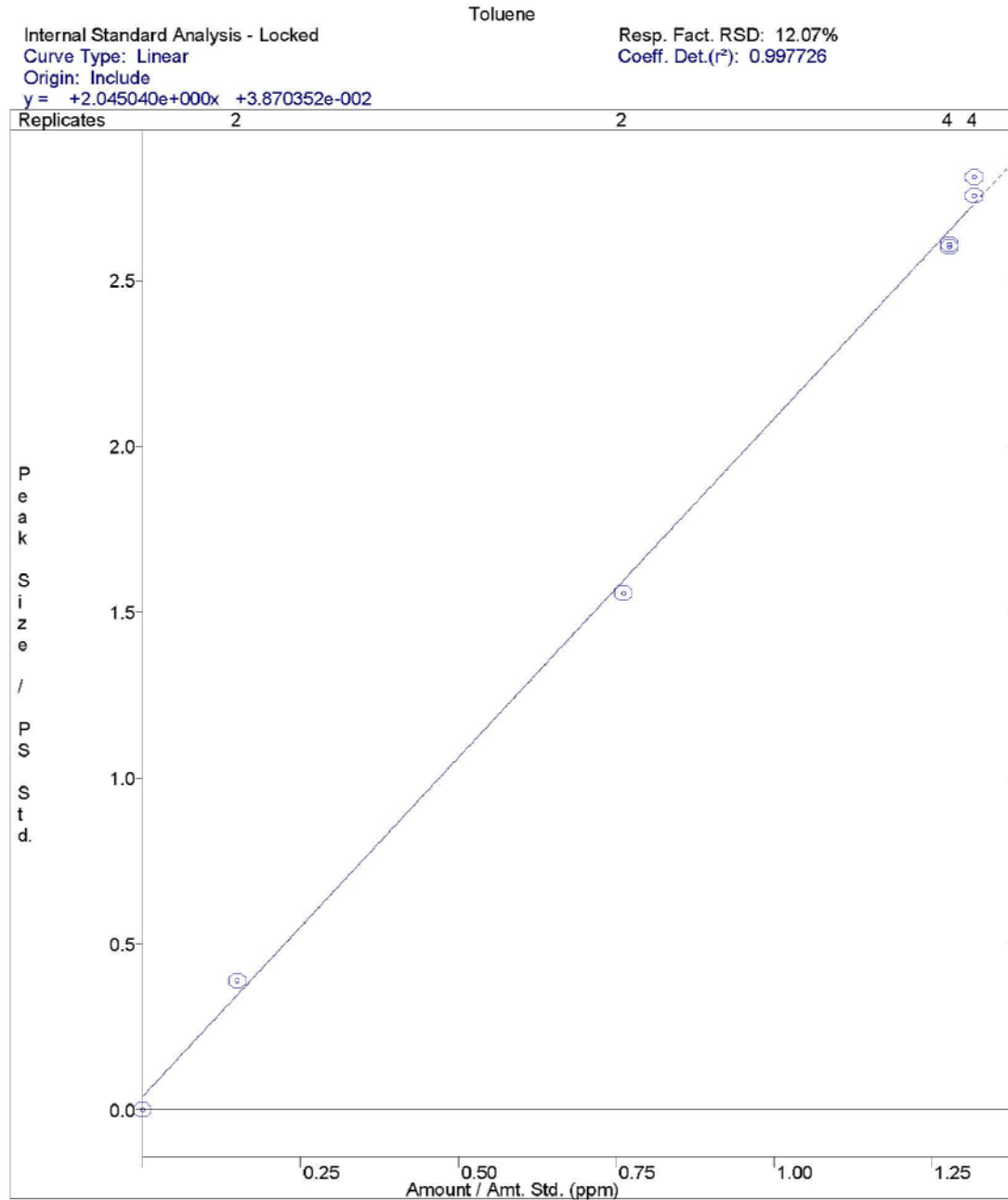
Print Date: 01 May 2012 15:21:44  
 Calibration Curve Report  
 File: c:\star\methods\liquid btex new.mth  
 Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Middle

Internal Standard Analysis - Locked  
 Curve Type: Linear  
 Origin: Include  
 $y = +1.926934e+000x + 1.422707e-001$   
 Benzene  
 Resp. Fact. RSD: 9.082%  
 Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.994914



شکل ۲- نمودار کالیبراسیون (Response Factor) بنزن با ۲- پروپانل به عنوان استاندارد داخلی

Print Date: 01 May 2012 15:23:37  
 Calibration Curve Report  
 File: c:\star\methods\liquid btex new.mth  
 Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Middle



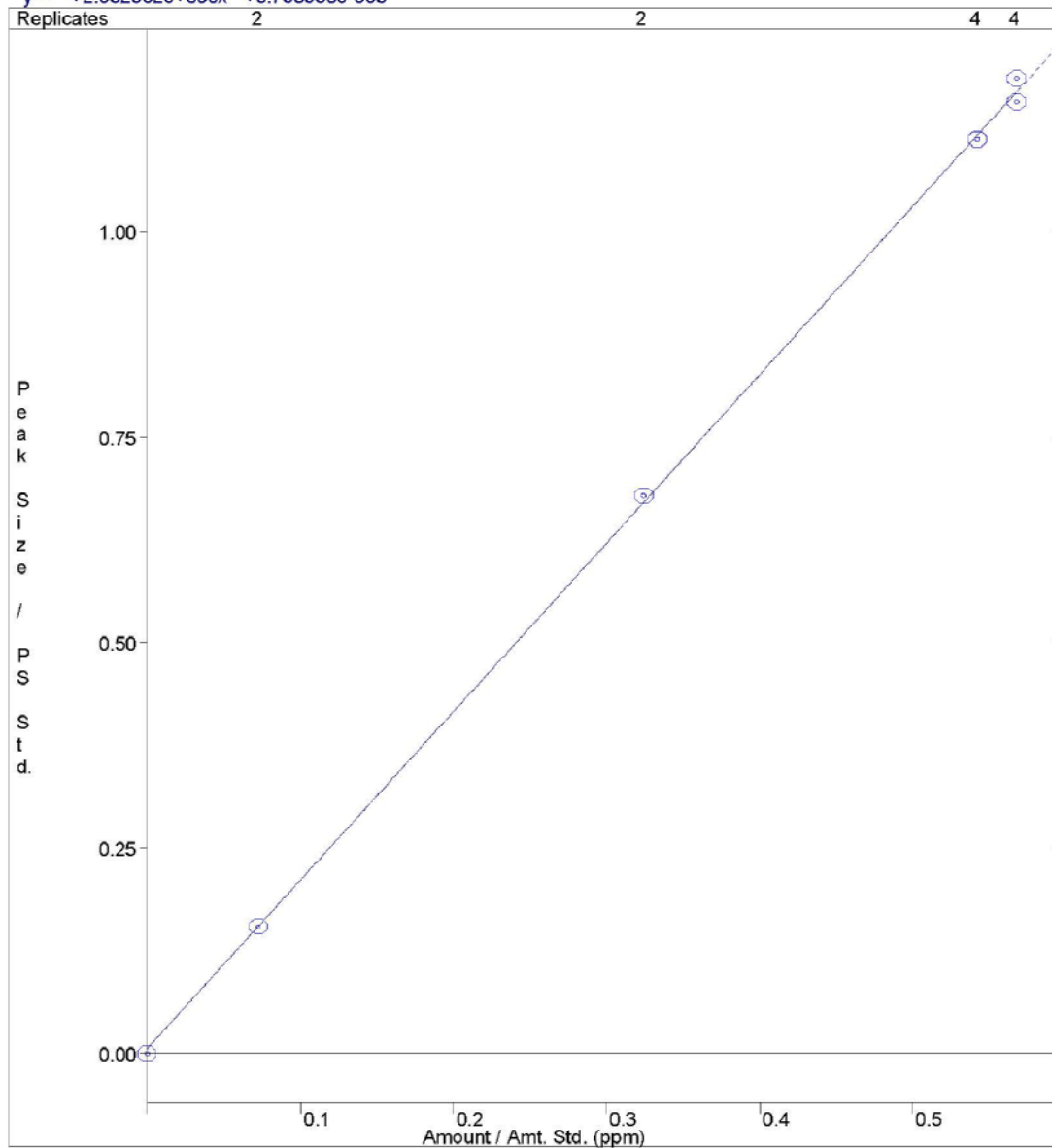
شکل ۳- نمودار کالیبراسیون (Response Factor) تولوئن با ۲- پروپانل به عنوان استاندارد داخلی

Print Date: 01 May 2012 15:24:21  
 Calibration Curve Report  
 File: c:\star\methods\liquid btex new.mth  
 Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Middle

Internal Standard Analysis - Locked  
 Curve Type: Linear  
 Origin: Include  
 $y = +2.052562e+000x + 5.793930e-003$   
 Replicates

Ebenzene

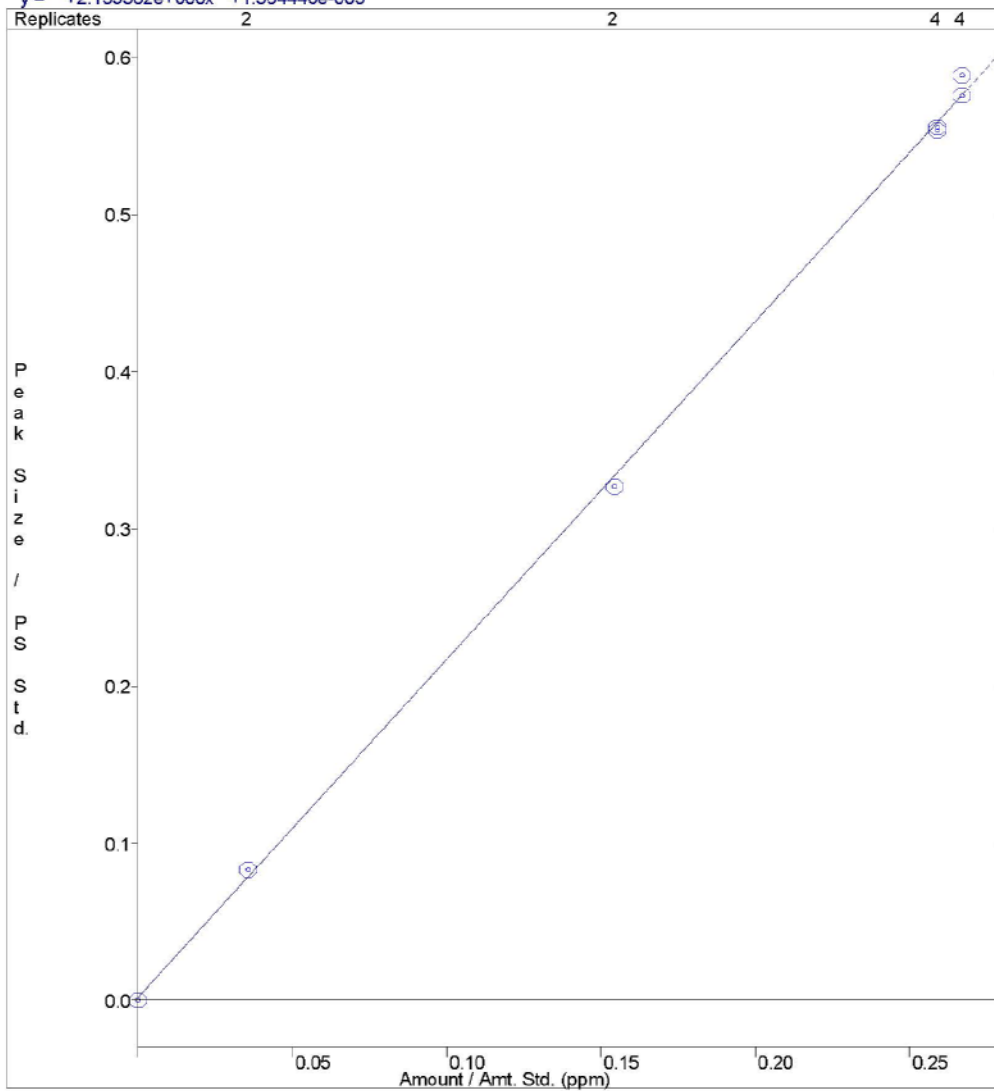
Resp. Fact. RSD: 1.599%  
 Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.999549



شکل ۴- نمودار کالیبراسیون (Response Factor) اتیل بنزن با ۲- پروپانل به عنوان استاندارد داخلی

Print Date: 01 May 2012 15:25:04  
 Calibration Curve Report  
 File: c:\star\methods\liquid btex new.mth  
 Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Middle

O-xylene+1,1,2TMCC6  
 Internal Standard Analysis - Locked  
 Curve Type: Linear  
 Origin: Include  
 y = +2.153562e+000x +1.564446e-003  
 Resp. Fact. RSD: 4.244%  
 Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.999112



شکل ۵- نمودار کالیبراسیون (Response Factor) ارتو- زایلن با ۲- پروپانل به عنوان استاندارد داخلی

Print Date: 01 May 2012 15:27:38  
Calibration Curve Report  
File: c:\star\methods\liquid btex new.mth  
Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Middle

p-xylene

Unknown Calculation Type - Locked

$$y = +2.153600e+000x +1.564400e-003 \text{ (Edited)}$$

Print Date: 01 May 2012 15:27:06  
Calibration Curve Report  
File: c:\star\methods\liquid btex new.mth  
Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Middle

m-xylene

Unknown Calculation Type - Locked

$$y = +2.153600e+000x +1.564400e-003 \text{ (Edited)}$$

شکل ۶- فرمول کالیبراسیون (Response Factor) پارا و متا-زایلن با ۲-پروپانل به  
عنوان استاندارد داخلی کپی شده از نمودار ارتو-زایلن