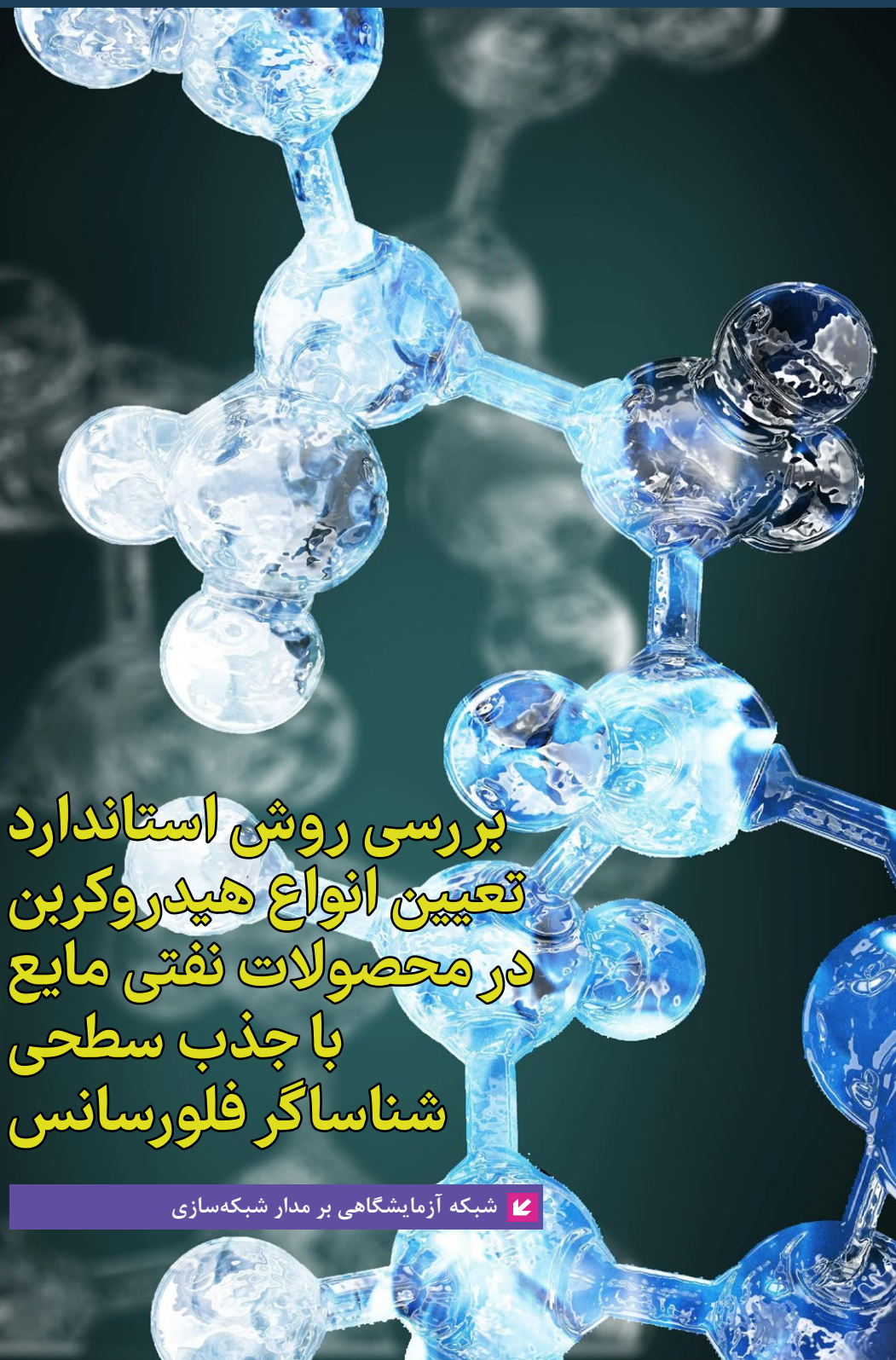


# دانش آزمایشگاهی ایران

سال دهم ■ شماره ۴ ■ زمستان ۱۴۰۱ ■ شماره پیاپی ۴۰

ISSN 2538-3450

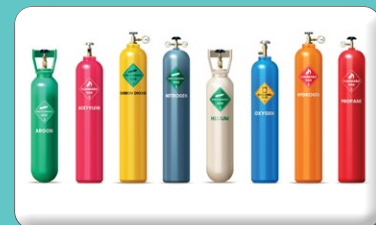


بررسی روش استاندارد  
تعیین انواع هیدروکربن  
در محصولات نفتی مایع  
با جذب سطحی  
شناساگر فلورسانس

شبکه آزمایشگاهی بر مدار شبکه‌سازی



طیف رامان، اثر انگشت مواد

کاربرد روش امواج فراصوت در صنعت  
فرآوری مواد غذایینقش آزمایشگاه در کنترل کیفیت مخازن  
تحت فشار بدون درز(بخش اول)کنترل کیفی عوامل موثر بر آزمون دانسیته  
به روش غوطه‌وری در الکل  
و تحلیل نتایج آنسنجش میزان تولید کف در روغن‌ها و تاثیر  
افزودنی‌های ضد کف

نویسنده

ابراهیم آتش‌بزرگ

Ebrahimatashbozorg@gmail.com

## بررسی روش استاندارد تعیین انواع هیدروکربن در محصولات نفتی مایع با جذب سطحی شناساگر فلورسانس

### چکیده

هیدروکربن‌های نفتی شامل ترکیبات آروماتیک، اولفینی و اشباع هستند که از جمله شایعترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند. این آلاینده‌ها می‌توانند از منابع مختلفی همچون نشت نفت و انواع سوخت خودرو و هواپیما در محیط زیست وارد شوند. بیشتر این ترکیبات جزء مواد سرطان‌زا و جهش‌زای ژنتیکی محسوب می‌شوند. لذا شناسایی این مواد به کمک روش‌های حساس و ارزان آنالیزی به‌منظور کنترل کیفیت سوخت‌های تولیدی از اهمیت بالایی برخوردار است. از روش وا جذبی نمونه جذب سطحی شده روی سیلیکاژل در یک ستون کاپیلاری می‌توان اجزاء ترکیبات هیدروکربن را براساس تمایل آنها به جذب سطحی روی ستون سیلیکاژل جداسازی و مقدار آنها را برحسب درصد جرمی تعیین نمود.

### واژه‌های کلیدی

هیدروکربن، محصولات نفتی، اولفین، آروماتیک، اشباع، شناساگر فلورسانس، پونا، ستون جذب سطحی کاپیلاری.

روش استاندارد تعیین انواع هیدروکربن در محصولات نفتی مایع با جذب سطحی شناساگر فلورسانس، شامل موارد ذیل است:

۱. تعیین کل ترکیبات آروماتیک شامل آروماتیک‌های تک و چند حلقه‌ای، اولفین‌های آروماتیک، برخی دی‌ان‌ها<sup>۱</sup>، ترکیبات حاوی گوگرد و نیتروژن و ترکیبات اکسیژنیت با نقطه جوش بالاتر؛
۲. تمام ترکیبات اولفینی شامل آلکن‌ها، سیکلو آلکن‌ها و برخی دی‌ان‌ها؛
۳. تمام ترکیبات اشباع شامل آلکن‌ها و سیکلو آلکن‌ها در محصولات نفتی است که زیر دمای 315°C تقطیر شده‌اند.

برای تعیین مقدار اولفین‌های کمتر از ۰/۳ درصد حجمی، از روش استاندارد D2710 استفاده می‌شود. نمونه‌های حاوی اجزاء تیره رنگ که باعث ایجاد تداخل در طیف کرواتوگرافی می‌شوند قابل آنالیز با این روش نیستند. این روش آزمون برای ترکیبات نفتی با نقطه جوش نزدیک به ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد صحت کافی ندارد چرا که این ترکیبات به خوبی شویب نمی‌شوند و نتایج دقیق نیستند. همچنین این روش برای جداسازی اجزاء سوخت گازویلی موتورهای احتراقی با یا بدون ترکیبات اکسیژنیت مانند الکل‌ها و اترها (اتانول، متیل تری بوتیل اتر<sup>۲</sup>) نیز به کار می‌رود. این روش برای ترکیبات سوخت‌های فسیلی به‌عنوان مثال، زغال سنگ و شیل<sup>۳</sup> (سنگ رسی) کاربرد ندارد.

ترکیبات اکسیژنیت شامل متانول، اتانول، متیل تری بوتیل اتر، تری آمیل متیل اتر<sup>۵</sup> و اتیل تری بوتیل اتر<sup>۶</sup> در تعیین غلظت انواع هیدروکربن‌ها که به‌صورت نرمال در ترکیبات تجاری نفتی یافت می‌شوند، تداخل ایجاد نمی‌کنند. این ترکیبات اکسیژنیت با این روش قابل شناسایی نیستند چرا که با واجد کننده الکل، شویب داده می‌شوند.

## اهمیت و کاربرد روش طیف‌سنجی

تعیین مقدار کل درصد ترکیبات اشباع، اولفین‌ها و آروماتیک‌ها در مواد نفتی از نظر بررسی کیفیت آن، به‌عنوان مثال، بررسی ترکیبات گازویلی به‌عنوان خوراک فرآیند بهسازی کاتالیکی اهمیت دارد. همچنین اطلاعات به‌دست آمده از این روش آزمون، برای بررسی برش‌های نفتی و محصولات حاصل از کراکینگ کاتالیزوری به‌عنوان مواد ترکیب شونده با سوخت موتور ماشین و هواپیما مفید است. همچنین این اطلاعات براساس آنچه که در استاندارد ASTM D1655 ذکر شده، به‌عنوان معیاری از کیفیت سوخت ASTM است.

## ستون جذب سطحی کاپیلاری

این ستون از جنس شیشه بوده و شامل یک بخش شارژر<sup>۷</sup>، یک گردن کاپیلاری، بخش جداکننده و یک بخش آنالیز کننده است. بر طبق شکل شماره (۱) دو نوع از این ستون موجود است؛ یکی با لوله استاندارد (سمت چپ) و دیگری ستون لوله باریک (سمت راست). این دو ستون در بعضی نقاط از نظر ابعادی تفاوت دارند که در جدول (۱) نشان داده شده‌است. به‌طور معمول برای راحتی کار از ستون جذب سطحی با لوله استاندارد استفاده می‌شود. هنگام استفاده از لوله استاندارد برای بخش آنالیز، انتخاب لوله با کاپیلاری مناسب ضروری است.

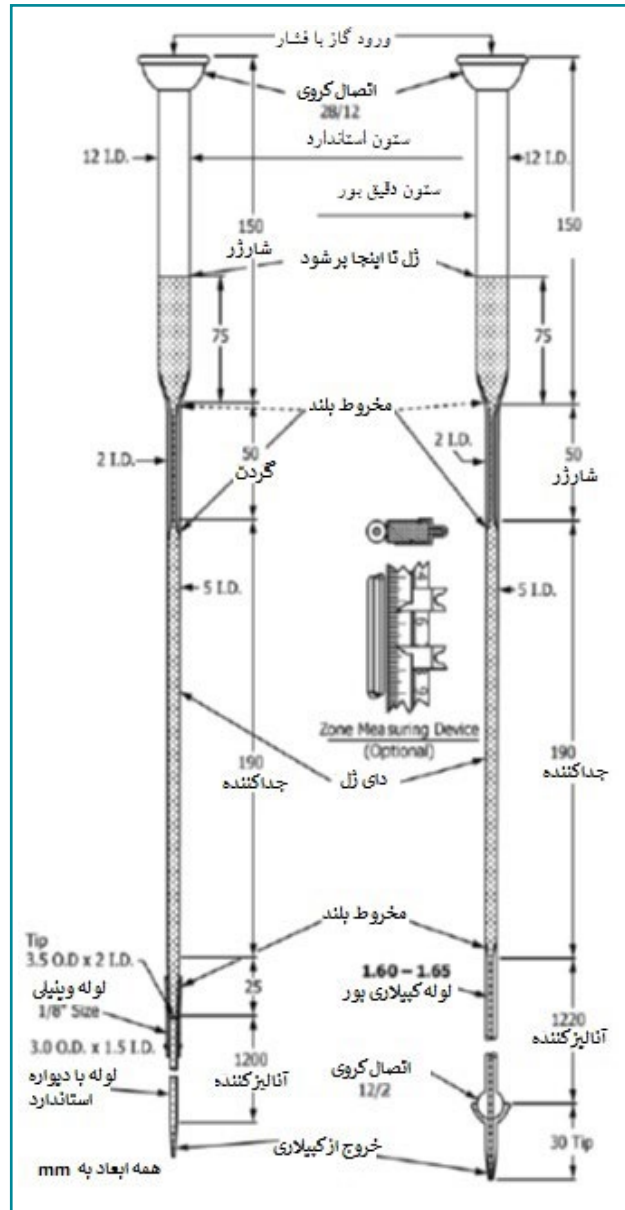
جدول (۱): ابعاد ستون‌های جذب سطحی [۱]

ابعاد ستون استاندارد
بخش شارژر قطر داخلی = $12 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ سطح پر کردن ژل = به‌طور تقریبی $75 \text{ mm}$ طول کل = $150 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$
بخش گردن قطر داخلی = $5 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ طول کل = $190 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$
بخش دراز زیر جداکننده قطر خارجی = $3/5 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ قطر داخلی = $25 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$
بخش آنالیز کننده قطر داخلی = $1/5 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ طول کل = $1200 \text{ mm} \pm 30 \text{ mm}$
ابعاد ستون دقیق بور
بخش شارژر قطر داخلی = $12 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ سطح پر کردن ژل = به‌طور تقریبی $75 \text{ mm}$ طول کل = $150 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$
بخش گردن قطر داخلی = $2 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ طول کل = $50 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$
بخش جدا کننده قطر داخلی = $5 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ طول کل = $190 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$
بخش آنالیز کننده قطر داخلی = $1/65 \text{ mm} \pm 1/65 \text{ mm}$ طول کل = $1200 \text{ mm} \pm 30 \text{ mm}$ طول کل = $30 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$

سپس بخش شارژر ستون با ایزوپروپیل الکل تا قبل از اتصال کروی پر می‌شود. در نیمه قسمت جداکننده ستون ماده رنگی فلئوئورسنت قرار داده می‌شود تا در اثر نور ماوراء بنفش منبع خارجی (با طول موج ۳۶۵ nm) مناطق رنگی مربوط به اجزاء آروماتیک، اولفین و اشباع را بعد از جدا شدن در ستون نمایانگر کند. به این ماده در اصطلاح دای ژل<sup>۹</sup> گفته می‌شود و شامل مخلوطی از پترول قرمز<sup>۱۰</sup> AB4 دوباره بلوری شده و اولفین‌ها و آروماتیک‌های رنگی به دست آمده توسط جذب سطحی کروماتوگرافی رسوب داده شده روی سیلیکاژل است که دور از نور محیط نگهداری می‌شود. اجزاء هیدروکربن شامل ترکیبات آروماتیک، اولفین‌ها و ترکیبات اشباع به ترتیب در اثر فشار ایجاد شده توسط گاز هوا یا نیتروژن در بالای ستون به سمت پایین ستون بر اساس تمایل به جذب سطحی آنها روی ستون سیلیکاژل شویب و جداسازی می‌شوند. فشار گاز برای  $2/5 \pm 0/5$  دقیقه اول  $2 \text{ kPa} \pm 14$  و برای  $2/5 \pm 0/5$  دقیقه دوم  $2 \text{ kPa} \pm 34$  و برای ادامه کار  $28-69 \text{ kPa}$  تنظیم می‌شود. البته برای نمونه‌هایی از نوع گازوییل یا سوخت جت، فشار  $103-69 \text{ kPa}$  مورد نیاز است. هر چه وزن مولکولی نمونه بیشتر باشد فشار گاز بیشتری مورد نیاز است. به‌طور معمول، زمان یک ساعت، زمان مناسبی برای جداسازی ترکیبات نمونه است. هر کدام از این ترکیبات، رنگ مخصوص به خود را دارند. در اثر برخورد نور ماوراء بنفش، ترکیبات آروماتیک رنگ آبی، اولفین‌ها سبز-زرد و ترکیبات اشباع بی‌رنگ دیده می‌شوند. پس از علامت‌گذاری هر منطقه رنگی شده روی ستون با توجه به اندازه طولی هر منطقه (cm) و مقدار کل منطقه، جداسازی درصد هر جزء جدا شده به دست می‌آید (شکل (۲)). برای علامت‌گذاری مناطق جداسازی شده، بعد از ورود حلقه قرمز مربوط به الکل آروماتیک به اندازه  $350 \text{ mm}$  به بخش آنالیزر، سریع شروع به علامت‌گذاری هر بخش می‌نماییم.

جدول (۲): ویژگی‌های سیلیکاژل برای ستون جذب سطحی [۱].

سطح مقطع، $\text{g}^2/\text{m}^2$		۴۳۰ تا ۵۳۰	
pH مخلوط ۵ درصد با آب		۷/۰ تا ۵/۵	
هدر رفت ناشی از احتراق در $955^\circ\text{C}$ ، درصد جرمی		۱۰ تا ۴/۵	
مقدار آهن $\text{Fe}_2\text{O}_3$ بر حسب ppm		بیشینه مقدار ۵۰	
شماره الکل	$\mu\text{m}$	درصد جرمی	
۶۰	۲۵۰	بیشینه مقدار ۰/۰	
۸۰	۱۸۰	بیشینه مقدار ۱/۲	
۱۰۰	۱۵۰	بیشینه مقدار ۵/۰	
۲۰۰	۷۵	بیشینه مقدار ۱۵/۰	



شکل (۱): ستون جذب سطحی با دیواره استاندارد (سمت چپ) و ستون لوله باریک (سمت راست) [۱].

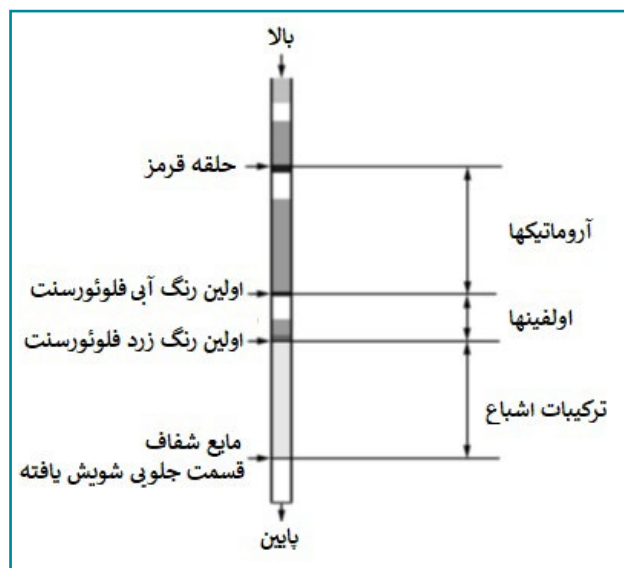
## خلاصه روش آزمون

در این روش، ابتدا و انتهای ستون کیبلاری شیشه‌ای مخصوص جذب سطحی مسدود شده و دیواره خارجی ستون شیشه‌ای مرطوب می‌شود. سپس ستون تا نیمه قسمت جداکننده با سیلیکاژل پر می‌شود. ویژگی‌های سیلیکاژل مورد استفاده در جدول (۲) ذکر شده‌است. سپس مقدار کمی دای ژل به ستون اضافه می‌شود و دوباره بقیه ستون با سیلیکاژل تا نیمه قسمت شارژر پر می‌شود. سپس مقدار  $0/3 \pm \text{mL}$  از نمونه به داخل ستون پر شده با سیلیکاژل فعال با استفاده از یک سرنگ هیپودرمیک<sup>۸</sup> با سوزنی به طول  $102 \text{ mm}$  و قطر شماره  $18/20$  یا  $22$  تزریق می‌شود. برای نمونه‌های فرار، قبل از نمونه‌برداری، ابتدا دمای نمونه و سرنگ تزریق به  $4^\circ\text{C}$  رسانده می‌شود. نمونه باید  $30 \text{ mm}$  زیر سطح بالایی سیلیکاژل پرکننده ستون در قسمت شارژر تزریق شود.

حاوی ۴۰-۱۳ درصد حجمی آروماتیک، ۳۳-۴ درصد حجمی اولفین و ۶۸-۴۵ درصد حجمی ترکیبات اشباع هستند (جدول (۴) و (۵)).

جدول (۳): تکرارپذیری و تجدیدپذیری نمونه‌های بدون اکسیژنیت [۱].

درصد حجمی			تجدیدپذیری	تکرارپذیری	مقدار
آروماتیک‌ها					
۱/۵	۰/۷	۵			
۲/۵	۱/۲	۱۵			
۳/۰	۱/۴	۲۵			
۳/۳	۱/۵	۳۵			
۳/۵	۱/۶	۴۵			
۳/۵	۱/۶	۵۰			
۳/۵	۱/۶	۵۵			
۳/۳	۱/۵	۶۶			
۳/۰	۱/۴	۷۵			
۲/۵	۱/۲	۸۵			
۱/۵	۰/۷	۹۵			
۰/۷	۰/۳	۹۹			
اولفین‌ها					
۱/۷	۰/۴	۱			
۲/۹	۰/۷	۳			
۳/۷	۰/۹	۵			
۵/۱	۱/۲	۱۰			
۶/۱	۱/۵	۱۵			
۶/۸	۱/۶	۲۰			
۷/۴	۱/۸	۲۵			
۷/۸	۱/۹	۳۰			
۸/۲	۲/۰	۳۵			
۸/۴	۲/۰	۴۰			
۸/۵	۲/۰	۴۵			
۸/۶	۲/۱	۵۰			
۸/۵	۲/۰	۵۵			
اشباع					
۱/۱	۰/۳	۱			
۲/۴	۰/۸	۵			
۴/۰	۱/۲	۱۵			
۸/۴	۱/۵	۲۵			
۵/۳	۱/۷	۳۵			
۵/۶	۱/۷	۴۵			
۵/۶	۱/۷	۵۰			
۵/۶	۱/۷	۵۵			
۵/۳	۱/۷	۶۵			
۴/۸	۱/۵	۷۵			
۴/۰	۱/۲	۸۵			
۲/۴	۰/۳	۹۵			



شکل (۲): ترکیبات آروماتیک، اولفین و اشباع جداسازی شده [۱].

### محاسبه و گزارش نتایج

برای محاسبه مقدار آروماتیک، اولفین و اشباع مقادیر به‌دست آمده از ستون با اختلاف ۰/۱ درصد حجمی در رابطه‌های (۱) تا (۳) جایگزین می‌شوند. مقادیر به‌دست آمده به‌صورت درصد حجمی آروماتیک، اشباع و اولفین گزارش می‌شوند.

$$\text{رابطه (۱)} \quad 100 \times (L_a/L) = \text{درصد حجمی آروماتیک‌ها}$$

$$\text{رابطه (۲)} \quad 100 \times (L_o/L) = \text{درصد حجمی اولفین‌ها}$$

$$\text{رابطه (۳)} \quad 100 \times (L_s/L) = \text{درصد حجمی ترکیبات اشباع}$$

که در آن:

$(L_a)$  = طول قسمت آروماتیک (mm)،

$(L_o)$  = طول قسمت اولفین (mm)،

$(L_s)$  = طول قسمت اشباع (mm) و

$(L)$  = مجموع  $L_a+L_o+L_s$  است.

### دقت، تکرارپذیری و تجدیدپذیری

بسته به نوع سوخت، دو نوع دقت در این روش به کار گرفته می‌شود. نوع اول (جدول (۳)) مربوط به سوخت‌های حاوی اجزاء اکسیژنیت<sup>۱۱</sup> در گستره غلظتی ۵-۹۹ درصد حجمی آروماتیک، ۱-۵۵ درصد حجمی اولفین و ۱-۹۵ درصد حجمی ترکیبات اشباع در مواد نفتی که نقطه جوش نهایی آنها  $315^{\circ}\text{C}$  است، نیست. نوع دوم مربوط به ترکیبات نفتی است که حاوی ترکیبات اکسیژنیت (مانند MTBE و اتانول) و سوخت‌های غیر اکسیژنیت احتراقی-جرقه‌ای (مانند گازوییل)

جدول (۵): چند مثال حل شده برای درصد حجمی اولفین‌ها از روی معادلات نمایی در جدول (۴) [۱].

تجدیدپذیری	تکرارپذیری	مقدار
۱/۹	۰/۶	۴/۰
۳/۳	۱/۰	۱۰/۰
۴/۹	۱/۶	۲۰/۰
۶/۳	۲/۰	۳۰/۰
۶/۶	۱/۲	۳۳/۰

جدول (۴): تکرارپذیری و تجدیدپذیری نمونه‌های حاوی اکسیژنیت و سوخت‌های موتور احتراقی-جرقه‌ای بدون اکسیژنیت [۱].

تجدیدپذیری	تکرارپذیری، درصد جرمی	گستره نتایج آزمون معتبر، برحسب درصد حجمی	
۳/۷	۱/۳	۹/۳ - ۴۳/۷	آروماتیک‌ها
$0.182 X^{1/6}$	$0.126 X^{1/6}$	۲/۱ - ۳۹/۷	اولفین‌ها
۴/۲	۱/۵	۴۰/۸ - ۷۲/۲	ترکیبات اشباع

$X^A$  = میانگین دو درصد حجمی هیدروکربن.

## نتیجه‌گیری

برای تعیین مقدار اولفین‌های کمتر از ۰/۳ درصد حجمی، از روش استاندارد D2710 استفاده می‌شود. این روش آزمون برای ترکیبات نفتی با نقطه جوش نزدیک به ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد صحت کافی ندارد؛ چرا که این ترکیبات به خوبی شویب نمی‌شوند و نتایج دقیق نیستند. این روش برای جداسازی اجزاء سوخت گازویلی موتورهای احتراقی با یا بدون ترکیبات اکسیژنیت مانند الکل‌ها و اترها (اتانول، متیل تری بوتیل اتر) نیز به کار می‌رود. این روش برای ترکیبات سوخت‌های فسیلی به عنوان مثال، زغال سنگ و شیل (سنگ رسی) کاربرد ندارد.

## پی‌نوشت

۱. کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، آزمایشگاه مواد نفتی پارس لیان اروند
2. diene
3. Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)
4. Shale
5. Tert-Amyl Methyl Ether (TAME)
6. Ethyl Tertiary-Butyl Ether (ETBE)
7. Charger
8. Hypodermic
9. Dyed gel
10. Red petrol AB4
11. oxygenate

## مرجع

[1] Standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption

## Author

Ebrahim Atashbozorg

[Ebrahimatashbozorg@gmail.com](mailto:Ebrahimatashbozorg@gmail.com)MSC of analytical chemistry, , Pars Lian  
Arvand Petroleum Laboratory

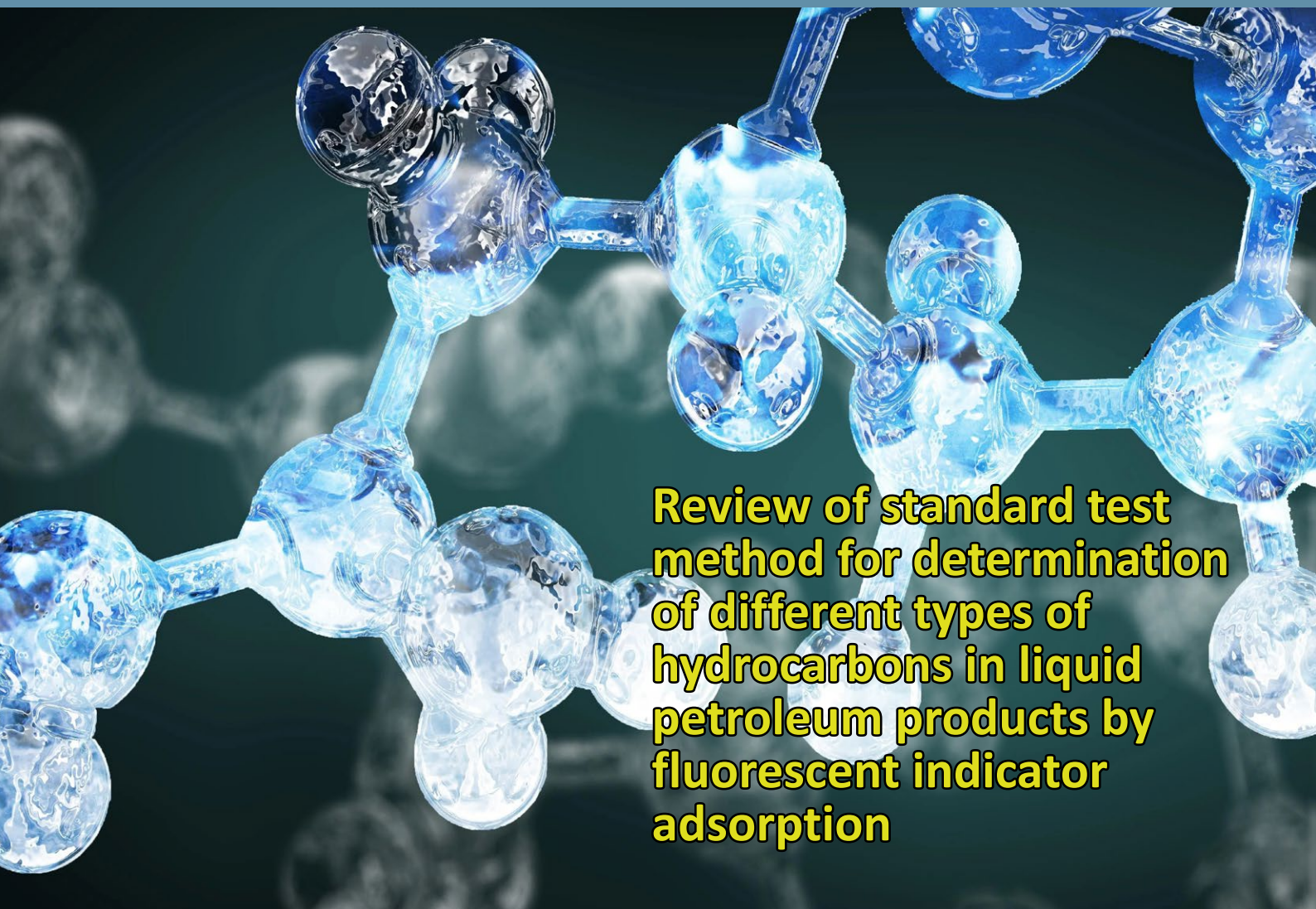
# Review of standard test method for determination of different types of hydrocarbons in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption

## Abstract

Petroleum hydrocarbons which include aromatic, olefinic and saturated compounds are in the group of usual environment polluting compounds. These polluting compounds can come to environment from different references such as petroleum leakage from automobiles and planes. Most of these compounds can cause cancer and lead to genetical problems. Therefore, recognition of them by cheap standard methods to control the quality of produced fuels is very important. Here we have Used sample adsorption from silica gel in a capillary column and separating different components based of affinity to adsorb on silica gel by volume percent.

## Keywords

Hydrocarbon, petroleum products, olefin, aromatic, saturated, fluorescent indicator, capillary adsorption column.



## Review of standard test method for determination of different types of hydrocarbons in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption



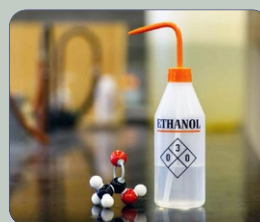
Raman Spectrum, Material's Fingerprint



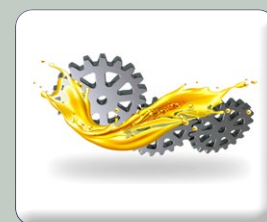
Application of ultrasound technique in food processing



The Role of the Laboratory in the Quality Control of Seamless Gas Cylinders. (Part 1)



Quality control of factors affecting the density test by immersion in alcohol and results analysis



Measurement of foam production in oils and the impact of anti foam additives