

ارائه یک مدل جدید برای کالیبراسیون متانول در مخلوط های گازی همگن

وحید کیارستمی^{1*}، بابک بزرگی² و نسرین فراهانی¹

1- دانشکده شیمی، دانشکده آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

2- شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، ایران

دریافت: شهریور 1389 : پذیرش: دی 1389

چکیده: در این پژوهش، با استفاده از معادله آنتوان، شرایط بهینه کالیبراسیون دستگاه، سوانگاری گازی برای اندازه گیری مقدار متانول در مخلوط گازی در مقیاس درصد به دست آمد. بدین منظور، پارامترهای مؤثر بر کالیبراسیون نظیر سرعت جریان گاز حامل نیتروژن، استفاده از یک گازشور حاوی گلوله های شیشه ای به عنوان تله (Trap) و جنس رابط های استفاده شده، مورد بررسی قرار گرفت. در اجرای فاز عملیاتی، غلظت درصدی متانول با استفاده از تنظیم دما، اندازه گیری فشار کل سامانه و به کمک مقادیر فشار بخار متانول در دماهای مورد مطالعه، محاسبه شد. نتیجه آزمایش ها نشان داد که کالیبراسیون دستگاه، سوانگاری گازی با استفاده از غلظت های به دست آمده از معادله آنتوان در سرعت جریان گاز نیتروژن و گستره دمایی ثابت، با دقت بیش از 95% امکان پذیر است. همچنین نتیجه ها نشان داد که شرایط بهینه کالیبراسیون، سوانگاری گازی برای کالیبراسیون متانول در گستره دمایی -5°C تا $+5^{\circ}\text{C}$ (متانول و تله)، به کار بردن رابط های فولادی ضد زنگ در تهیه و ساخت سامانه ابتکاری و سرعت جریان گاز نیتروژن 40 ml/min است. منحنی کالیبراسیون این روش در ناحیه $0/1$ تا $6/5$ درصد مولی متانول، خطی بوده و مقادیر پارامترهای آنالیزی شامل حد تشخیص (LOD)، حد تعیین (LOQ) (R_2) به ترتیب $03/0$ تا $1/0$ درصد مولی متانول و $>0/999$.

واژه های کلیدی: متانول، کالیبراسیون گازی، کروماتوگرافی گازی، مخلوط های گازی

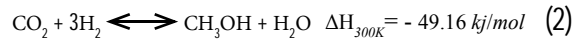
مقدمه

حلال استفاده می شود. امروزه یکی دیگر از مصارف رو به افزایش

مهمترین واکنش های صنعتی متانول عبارتند از هیدروژن زدایی، کربنیل دار کردن، استردار کردن با اسیدهای معدنی یا آلی، اتری شدن، افزایش به بند دوگانه و جابجایی گروه های هیدروکسیل .

متانول یکی از مهمترین مواد خام شیمیایی بوده و سومین ماده صنعتی پرمصرف جهان به حساب می آید. 85% از تولید این ماده در صنایع شیمیایی به عنوان واکنشگر واکنش برای تولید فرمالدئید، استیک اسید و متیل ترشیوبوتیل اتر و یا به عنوان

واکنش های تشکیل متانول از گاز سنتز (مخلوط H_2 CO کمی CO_2) مطابق معادلات تعادلی زیر انجام می گیرد.



متداول کالیبراسیون GC برای اندازه گیری مایع در گاز، می توان به ساخت استاندارد مایع و تزریق مقدار متناسب با حجم Loop استفاده از فاکتور پاسخ نسبی و ساخت نمونه با استفاده از دو بمب شیشه ای سپتوم دار اشاره نمود.

در پژوهش حاضر روش نوین کالیبراسیون دستگاه GC اندازه گیری متانول در مخلوط های گازی با طراحی و راه اندازی شرایط آزمایشگاهی بر مبنای رابطه کلایزیوس-کلایپرون و یکی از مشتقات آن تحت عنوان معادله آنتوان در فاز گازی، ارایه شده است. معادله آنتوان یک معادله فشار بخار بوده و رابطه بین فشار بخار و دما را نشان می دهد. در این روش ابتدا گاز نیتروژن در دماهای متفاوت از متانول خالص عبور کرده و با توجه به معادله مذکور، فشار بخار جزئی متانول در مخلوط گازی اشباع به دست آمد. همچنین با استفاده از معادله واندروالس و گاز ایده آل می توان تعداد مول ها و با اندازه گیری فشار کل و نسبت فشار جزئی به فشار کل، درصد مولی آن را نیز محاسبه و از این داده ها برای رسم منحنی کالیبراسیون دستگاه GC استفاده کرد. در این مطالعه، پارامترهای تاثیرگذار بر کالیبراسیون شامل مقدار جریان گاز حامل ورودی، دمای سامانه، وجود و یا عدم وجود گاز شور تله، جنس رابط های مصرفی و مدت زمان رسیدن به حالت پایا بررسی شد.

این سامانه یک کار نوین و دارای تکرارپذیری زیادی بوده و مشکلات روش های مرسوم را نیز ندارد. همچنین با توجه به تأیید شدن نتایج عملیات این کالیبراسیون با روش های وزنی و توزیع t، می توان ادعا کرد که این روش، بسیار موثر است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

از گاز های هیدروژن، هوای خالص و هلیوم با خلوص بالا (درجه 5 99/999%) GC گاز نیتروژن، درجه 5 به عنوان گاز حامل سامانه آزمایشگاهی و همچنین از متانول خالص با درجه HPLC (9/99%) >، خریداری شده از شرکت مرک آلمان با شماره (6007) سی یز ع سی سردکننده جریان گردش استفاده شد.

در حال حاضر، روش مرسوم برای اندازه گیری متانول در واحدهای صنعتی، در ابتدا جداسازی دو فاز مایع و گاز و سپس اندازه گیری جداگانه مقدار متانول در هریک از فازها است. بدین منظور ابتدا مخلوط را سرد کرده و سپس هر یک از دو فاز را جداگانه به وسیله دستگاه سوانگاری گازی تجزیه می کنند. همچنین به دلیل اهمیت اندازه گیری متانول در مایعات و نوشیدنی ها و تعیین مقدار ناچیز آن در گازها (در حد ppm)، روش های تجزیه ای متفاوتی مورد پژوهش قرار گرفته و توسط شرکت های صاحب لیسانس واحدهای تولیدی معرفی شده است که از آن جمله می توان به روش های گرماسنجی، تیتراسیون، آنزیمی، حسگرهای شیمیایی، حسگرهای زیستی، سوانگاری مایع با کارایی بالا، پرتوسنجی زیر قرمز نزدیک، سوانگاری گازی (GC)، اکسایش دی کرومات و روش های سریع اشاره کرد. ولی در کارهای پژوهشی برای کم کردن خطا در جداسازی فازهای مایع و جامد بهتر است نمونه خروجی به صورت یکجا مورد تجزیه قرار گیرد. مهمترین پارامتر موثر در صحت تجزیه در دستگاه های سوانگاری گازی، کالیبراسیون است و با توجه به مشکلاتی که در راه کالیبراسیون مایعات در مخلوط های گازی وجود دارد، بایستی شرایط را به گونه ای فراهم نمود که هر دو فاز تحت شرایط یکسان و تکرارپذیر به سوانگاری گازی تزریق شوند. با توجه به حضور متانول در فرایندهای گوناگون به عنوان خوراک و فرآورده، مانند تهیه متانول از گاز سنتز، تولید دی متیل اتر و پروپیلن از طریق آبیگری متانول، می توان به اهمیت موضوع این پژوهش پی برد.

نتایج فعالیت های پژوهشگران نشان داده است که کالیبراسیون GC برای اندازه گیری متانول در مایعات مشکل چندانی نداشته و حتی می توان مقادیر بسیار ناچیز آن را با ساخت استاندارد در حد ppb اندازه گیری کرد، ولی ساخت مخلوط استاندارد گازی حاوی متانول مشکلات ویژه ای را به دنبال دارد. از جمله روش های

ارائه یک مدل جدید برای کالیبراسیون ...

گاز ورودی با خوراک متانول برخورد کرده و پس از برداشته شدن گاز متانول اشباع، مخلوط گازی به دست آمده (نیتروژن و متانول) GC هدایت شده و به وسیله یک شیر 6 به دستگاه تزریق می شود. همچنین در طی عملیات فشار داخل TC و دمای سیستم به وسیله جریان گردشی کنترل می شود. داده های خام دستگاه GC که شامل سطح زیر منحنی بوده، پردازش و درصد مولی متانول به دو روش زیر محاسبه شد:

1-

حمام و فشار کل محیط (روش آنتوان).

2- توزین گازشورها، قبل و بعد از آزمون و به دست آوردن متانول مصرفی و تقسیم آن بر مجموع مول های نیتروژن و متانول (روش وزنی).

روش آنتوان

معادله آنتوان یک معادله فشار بخار بوده و رابطه بین فشار بخار و دما را نشان می دهد. این معادله از رابطه کلازیوس-کلاپیرون

(4)

$$\log P = A - \frac{B}{C + T}$$

که در آن P T A B C

به طور معمول، معادله آنتوان را نمی توان با یک سری از ضرایب برای توصیف تمام منحنی فشار بخار اشباع شده از نقطه سه گانه تا نقطه بحرانی به کار برد، زیرا این معادله دارای انعطاف کافی نیست. بنابراین، دو مجموعه از پارامترها برای یک جزء واحد مورد استفاده قرار می گیرند. بدین صورت که یک رشته از پارامترها برای توصیف فشار بخار کم تا نقطه جوش نرمال و مجموعه دیگری از پارامترها در گستره ای از نقطه جوش نرمال تا نقطه

کرد که در دمای نزدیک به نقطه جوش به دلیل پیوسته نبودن این معادله، مقادارها متفاوت است. راه حل این مشکل استفاده از ضرایب ویژه آن گستره از دما و یا استفاده از معادله با بیش از ۳

دستگاه ها و تجهیزات

6890N GC ساخت کمپانی Agilent آمریکا که مجهز به یک دریچه 6 راهه تزریق گاز، یک آشکارساز FID و محل تزریق از نوع splitter/splitless بود. همچنین برای

HP-INNOWAX (60) و 0/32 mm ضخامت فاز ساکن 20 میکرومتر به شماره کاتالوگ -19091N-116 بوده و داده های به دست آمده به وسیله نرم افزار Chemstation A.10.3 پردازش می شود. با توجه به نبود ترکیب های مزاحم در مخلوط از روش برنامه دمایی ثابت (ایزوترمال، 100 °C) استفاده شد. در این روش، فشار سر ستون گاز حامل 5/14 psi split 1:50 .

دستگاه جریان گردشی مدل ECOLINE RE212

کمپانی LAUDA آلمان به عنوان سیستم سردکننده که مجهز به سیستم کنترل دمایی در گستره 200~40 °C بود. در این 1 4 به عنوان مایع

سردکننده داخل حمام استفاده شد.

BROOKS MFC 5850S ساخت شرکت

که محدوده کاری آن 0 تا 100 ml/min .

همچنین در این تحقیق از قطعات و تجهیزات دستگاهی دیگری مانند جریان سنج دیجیتالی ساخت شرکت Varian آمریکا برای کنترل سرعت جریان خروجی از دستگاه GC

TC ساخت آلمان، گازشورهای شیشه ای مدل TECHNICAL DURAN N/S 29/32 ساخت کشور آلمان، ترازوهای مدل EP-214C EP-413C ساخت کمپانی OHAUS سوئیس و رابط های سیلیکونی و Stainless Steel 316 L ساخت کمپانی Sandwike سوئد برای ساخت و اجرای فاز عملیاتی استفاده شد.

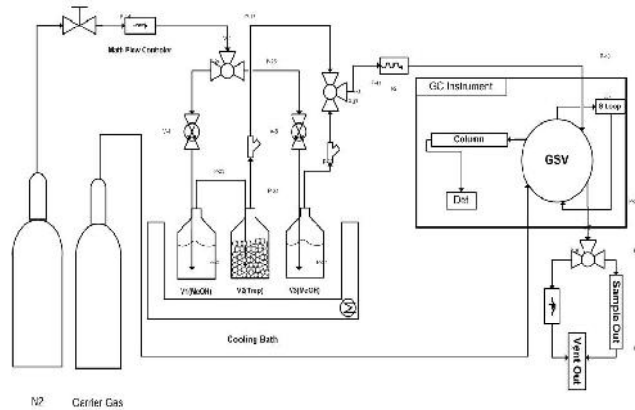
روش کار

ابتدا تنظیم آزمایشگاهی، با استفاده از تجهیزات و قطعات یاد شده ساخته شده و سپس راه اندازی شد که شمای کلی و PFD آن در شکل های 1 2

به منظور انجام فاز عملیاتی، ابتدا جریان گاز حامل نیتروژن، پس از تنظیم و تثبیت سرعت جریان و عبور از یک کویل گرمایی مشابه



شکل ۱ شمای کلی سیستم کالیبراسیون متانول



شکل 2 PFD سامانه کالیبراسیون متانول

$$C_{MeOH} = \frac{P_{i(MeOH)}}{P_{atm} + P_{System}} \quad (5)$$

روش وزنی

در این روش، ابتدا کلیه گاز شورها به همراه متانول درون آنها وزن شده و سپس در مسیر جریان گاز حامل نیتروژن قرار داده شدند. به طوری که جریان گاز نیتروژن با سرعت جریان معینی که به وسیله دستگاه MFC کنترل می شود، به مدت بیش از

ضریب مانند معادلات واگنر و دایپر است.

در این پژوهش، به دلیل فاصله زیاد گستره دمای کاری با نقطه جوش متانول، ضرورتی به استفاده از روابط با متغیرهای زیاد نبوده و فقط ضرایب معادله آنتوان را از مراجع معتبر استخراج و محاسبات مربوط به فشار بخار متانول انجام شد. به طوری که

با توجه به فشار محیط (256 mmHg)

مدنظر قرار دادن قانون فشارهای جزئی، غلظت متانول برحسب % mol

ضد زنگ (شکل 4) طراحی، نصب و راه اندازی شد. سپس آزمایش های متعددی در دماهای متفاوت اجراء شد که برای مقایسه، نتایج در 5- °C با دو رابط یاد شده در

شکل 5 نشان داده شده است. همچنین در این شکل پارامترهای مقایسه ای دو آزمون شامل متوسط سطح زیر پیک، انحراف معیار ($S(\sigma)$)، درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) استاندارد میانگین (s.e.m) و حد اطمینان 95 %

است. بررسی نتایج تجربی نشان داد که مقادیر پارامترهای یاد شده

GC از تکرارپذیری قابل قبولی برخوردار

هستند. در صورتی که نتیجه های به دست آمده برای شلنگ های سیلیکونی، انحراف معیار بالایی را داشته و میزان حد اطمینان 95 % نتیجه های به دست آمده بالاتر بوده و لذا می توان گفت که نتیجه ها از تکرارپذیری کمتری برخوردار هستند. دلیل این پدیده را می توان این گونه توضیح داد که این نوع لوله ها، جاذب

دهند که بررسی های روش وزنی نیز موضوع را تایید می نماید. به این معنی که درصد متانول مصرفی با روابط فشار بخار همخوانی داشته، ولی سطح زیر پیک آن با افزایش طول شلنگ سیلیکونی کاهش پیدا می کرد.



شکل 3 شمای نحوه اتصال با رابط های سیلیکونی

۴۲ ساعت از روی متانول عبور داده شده و جریان خروجی از GC و یا Vent هدایت می شد. در پایان، دوباره کلیه گازشورها توزین و میزان متانول مصرفی، اندازه گیری می شد. در خاتمه با استفاده از کاهش وزن متانول، میزان درصد مولی آن به کمک رابطه زیر (شماره ۶) اندازه گیری شد.

$$Mol\%_{Meoh} = \frac{Flow_{MFC-N_2} \times Time}{22400} \quad (6)$$

همچنین تعداد مول نیتروژن عبوری در طی این مدت با استفاده

$$Mol\%_{Meoh} = \frac{Flow_{MFC-N_2} \times Time}{22400} \quad (7)$$

با توجه به در دسترس بودن تعداد مول کل نیتروژن و متانول و همچنین ثابت بودن تغییرات غلظت متانول در نیتروژن در طی مدت یاد شده، درصد مولی متانول در نیتروژن با استفاده از معادله

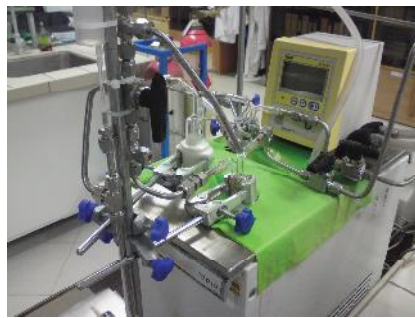
$$Conc_{MeOH} (Mol\%) = \frac{Mol_{MeOH}}{Mol_{MeOH} + Mol_{N_2}} \times 100 \quad (8)$$

نتیجه ها و بحث

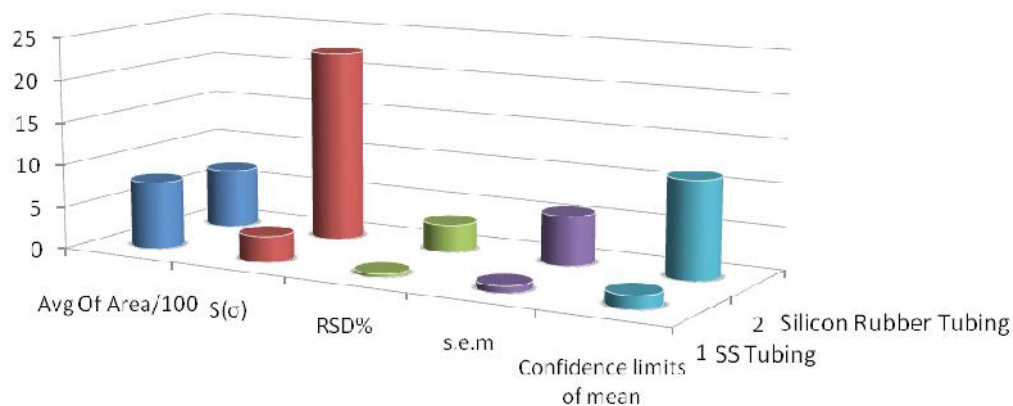
مطابق بخش تجربی و با توجه به سامانه ابداع شده در شرایط دمایی 5 0 -5 °C و فشار محیط، پارامترهای نوع جنس رابط های استفاده شده، سرعت جریانی گاز نیتروژن، وجود یا عدم وجود تله و زمان نمونه برداری مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه این بخش نتیجه های به دست آمده گزارش خواهد شد.

تاثیر نوع جنس رابط های سازنده

به منظور بررسی نوع جنس رابط های استفاده شده در تنظیم آزمایشگاهی روی تکرارپذیری نتایج، دو تنظیم آزمایشگاهی مجزا با استفاده از شلنگ های سیلیکونی (شکل 3)



شکل 4



شکل 5 نتایج مقایسه ای دو آزمون مربوط به جنس رابط های متفاوت. نتایج مربوط به دمای 5°C و سرعت جریان 20 ml/min 45 آزمون طی سه روز برای هر کدام است.

که در سامانه بدون تله (V_1)، میزان انحراف در گستره 5%-10 است. ذکر این نکته ضروری است که اگرچه میزان متانول جذب شده در تله در عمل بسیار کم و در گستره دمایی کار شده، متانول در تله جمع نمی شود؛ ولی وجود تله به دلیل اینکه جریان را از حالت آشفته به آرام تبدیل و باعث آرامش سامانه می شود، سبب می شود نتایج به هم نزدیک تر و انحراف استاندارد نیز کمتر شود. نتیجه های ارایه شده در جدول 2 نشان می دهد که میزان انحراف در سرعت جریانهای 20 ml/min و 40 ml/min در مقایسه با دو سرعت جریانی دیگر کمتر است و لذا در دید اول این دو سرعت جریان مناسب تر هستند. اما به منظور انتخاب سرعت جریانی بهینه، t 0/03 0/05 انجام شد، به طوری که نتایج (3 2) نشان داد که سرعت جریانی بهینه گاز حامل نیتروژن، 40 ml/min است.

تاثیر سرعت جریانی گاز نیتروژن و وجود/یا عدم وجود تله به منظور بررسی تاثیرپذیری میزان سرعت جریانی جریان گاز N_2 روی کالیبراسیون، در هر دمای مورد مطالعه، چهار سرعت جریانی متفاوت 10 20 40 60 ml/min یک و یا دو گازشور مورد مطالعه قرار گرفته و درصد مولی متانول با استفاده از معادله آنتوان محاسبه شد. بدین منظور آزمایشات متعددی طراحی و اجراء شدند که نتایج آن در جدول 1

همان طور که جدول 1 نشان می دهد در صورت استفاده از تله، میزان انحراف نتیجه ها از معادله آنتوان بسیار کمتر از حالتی است که در سامانه از تله استفاده نشود. در سامانه حاوی تله (V_2) انحراف در کلیه سرعت جریانهها به کمتر از 5% رسیده، در حالی

ارائه یک مدل جدید برای کالیبراسیون ...

1 میزان انحراف در حضور و عدم حضور تله در سرعت جریان های متفاوت

سیستم 2V	سیستم 1V	3			°C	سرعت جریان گاز (ml/min)
		نتایج محاسبات	نتایج سیستم 2V	نتایج سیستم 1V		
1/98	6/80	6/26	6/14	6/72	5	10
1/26	7/10	4/59	4/53	4/94	0	10
2/47	6/95	3/34	3/26	3/59	-5	10
0/49	6/01	6/20	6/23	6/59	5	20
0/73	6/23	4/54	4/58	4/84	0	20
1/32	6/50	3/29	3/33	3/52	-5	20
0/10	7/06	6/05	6/04	6/51	5	40
0/54	7/21	4/43	4/41	4/78	0	40
2/73	7/98	3/21	3/30	3/48	-5	40
1/53	6/72	5/92	6/01	6/34	5	60
1/18	6/58	4/34	4/39	4/64	0	60
1/04	6/67	3/14	3/17	3/36	-5	60

0/03 برای سرعت جریان 40 ml/min t 2

	1V vs. 2V		1V vs. ANTOINE		2V vs. ANTOINE	
	variable 1	variable 2	variable 1	variable 2	variable 1	variable 2
mean	4/92197	4/58135	4/92197	4/56135	4/58135	4/56135
variance	2/29858	1/90487	2/29858	2/02903	1/90487	2/02903
observations	3	3	3	3	3	3
pearson correlation	0/99967		0/99999		0/99955	
hypothesized mean difference	0		0		0	
df	2		2		2	
t stat	4/18810		6/79521		0/56596	
P(T<=t) one-tail	0/02628		0/01049		0/31423	
t critical one-tail	3/89643	S.D	3/89643	S.D	3/89643	No S.D
P(T<=t) two-tail	0/05256		0/02098		0/62845	
t critical two-tail	5/64278	No S.D	5/64278	S.D	5/64278	No S.D

	1V vs. 2V		1V vs. ANTOINE		2V vs. ANTOINE	
	variable 1	variable 2	variable 1	variable 2	variable 1	variable 2
mean	4/92197	4/58135	4/92197	4/56135	4/58135	4/56135
variance	2/29858	1/90487	2/29858	2/02903	1/90487	2/02903
observations	3	3	3	3	3	3
pearson correlation	0/99967		0/99999		0/99955	
hypothesized mean difference	0		0		0	
df	2		2		2	
t stat	4/18810		6/79521		0/56596	
P(T<=t) one-tail	0/02628		0/01049		0/31423	
t critical one-tail	2/91999	S.D	2/91999	S.D	2/91999	No S.D
P(T<=t) two-tail	0/05256		0/02098		0/62845	
t critical two-tail	4/30265	No S.D	4/30265	S.D	4/30265	No S.D

تأثیر زمان نمونه برداری

یکی از پارامترهای موثر بر صحت و دقت کالیبراسیون، زمان نمونه برداری از مخلوط گازی و تزریق آن به دستگاه GC . لذا در این پژوهش، پارامتر زمان نمونه برداری یا به عبارتی دیگر مدت زمان لازم جهت رسیدن به تعادل گازشور حاوی متانول مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش های تجربی نشان دادند که زمان مناسب نمونه برداری وابسته به سرعت جریان گاز حامل نیتروژن بوده و با کنترل آن میزان سطح زیر منحنی پیک متانول در سوا سازی گازی به یک تعادل پایدار رسیده و درصد انحراف استاندارد نسبی به کمتر از 1 % خواهد رسید. در عمل مشاهده شد هرچه سرعت جریان گاز حامل بیشتر می شد، سامانه در مدت زمان کوتاه تری به حالت تعادل می رسید و نتایج تزریق های GC پس از آن زمان با همدیگر تفاوت چندانی از نظر

سطح زیر پیک نداشتند. همان طوری که در شکل 6

شده است زمان رسیدن به حالت تعادل در سرعت جریانی بهینه 40 ml/min 30 دقیقه است.

نتیجه گیری

بر اساس سامانه جدید ارایه شده در این پژوهش (شکل های 1 2)، پارامترهای موثر بر کالیبراسیون دستگاه GC نظیر نوع

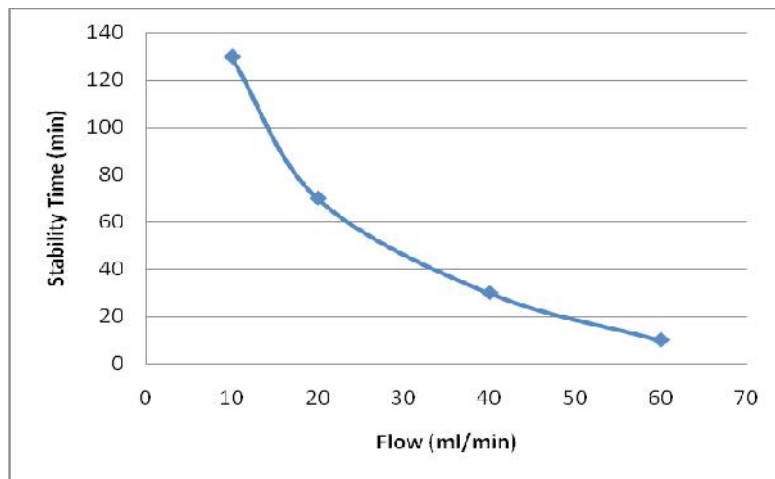
جریانی گاز نیتروژن، وجود یا عدم وجود تله (Trap) نمونه برداری در شرایط دمایی 5 0 °C -5 مطالعه قرار گرفت. جمع بندی نتایج آزمایشات تجربی مندرج در 1 3 5 6 نشان داد که شرایط بهینه جهت کالیبراسیون GC به منظور اندازه گیری همزمان متانول در 4

4 شرایط برای کالیبراسیون دستگاه GC سوا سازی گازی در گستره دمایی پژوهش شده

(min)	سرعت جریان گاز حامل N ₂ (ml/min)			
30	40	2	*	شرط بهینه

* گازشور دوم به عنوان تله حاوی گلوله های شیشه ای کروی به کار گرفته شده است.

ارائه یک مدل جدید برای کالیبراسیون ...



شکل 6 نمودار زمان بهینه جهت نمونه گیری در سرعت جریان های مختلف

- hold Publ. Co, New York, USA; 1986.
- [5] Ferri, C.; *Reaktionen der Organischen Synthese*, Thieme Verlag, Stuttgart, Germany; 1978.
- [6] Marschner, F.; Moeller, F.W.; *Appl. Ind. Catal.*; 2, 349-411; 1983.
- [7] Chany, T.; Rousseau, R.; Kilpatrick, P.K.; *Ind, Eng. Chem. Process. Des. Dev.*; 25, 477; 1986.
- [8] ASTM D-1945-03; Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography.
- [9] ASTM D 1722-98 (Reapproved 2004); Standard Test Method for Water Miscibility of Water-Soluble Solvents.
- [10] ASTM E 346-99 (Reapproved 2003); Standard Test Methods for Analysis of Methanol.
- [11] AOAC Official Method 958.04; Methanol in distilled liquorschromotropic acid colorimetric method; AOAC International, Code No. 26.1.34; 1998.
- [12] AOAC Official Method 920.132; Methanol in vanilla extract-titrimetric method; AOAC International, Code No. 36.2.17; 1998.
- [13] Mizgunova, U.M.; Zolotova, G.A.; Dolmanova, I.F.; *Analyst*; 121, 431-433; 1996.
- [14] Sun, L.X.; Okada, T.; *Anal. Chim. Acta*; 421, 83-92; 2000.
- [15] Sekine, Y.; Suzuki, M.; Takeuchi, T.; Tamiya, E.;

همچنین جمع بندی نتیجه آزمایش ها نشان داد که کالیبراسیون

از معادله آنتوان در مقدار جریان و گستره دمایی ثابت، با دقت بیش از 95٪ امکان پذیر است. منحنی کالیبراسیون این روش در ناحیه 0/1 6/5 درصد مولی متانول، خطی بوده و مقادیر ارقام شایستگی روش شامل حد تشخیص (LOD)، حد تعیین (LOQ) (R_p) به ترتیب 0/1 0/03 درصد مولی متانول و >0/999 که مقادیر مناسبی برای گستره خطی است.

مقایسه مقادیر محاسبات وزنی با مقادیر به دست آمده از معادله t 0/05 0/03 در شرایط بهینه نشان داد که نتیجه های دو روش اختلاف معنی داری

مراجع

- [1] Shin-ichiro F.; Shuhei M.; Yoshinori K.; Miki K.; and Nobutsune T.; *Applied Catalysis A: General*; 207, 121-128; 2001.
- [2] Breen, J.P.; Ross, J.R.H.; *Catalysis Today*; 51, 521-533; 1999.
- [3] Kiler, R.; Chatika Voni, V.; Herman, R.G.; Simmons, G.W.; *J. Catal.*; 74, 343; 1982.
- [4] Monick, J.A.; *Properties and Manufacture, Rein-*

- [27] Wark, K.; Generalized Thermodynamic Relationships; (5th ed.), New York, McGraw-Hill, Inc., USA; ISBN 0-07-068286-0; 1988.
- [28] Salzman, W.R.; Clapeyron and Clausius-Clapeyron Equations; University of Arizona; 2001.
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/Antoine_equation
- [30] Antoine C.; Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences; 107, 681-684, 778-780, 836-837; 1888.
- [31] Gans, P.J.; Physical Chemistry Isolving van der Waals' Equation; 1993.
- [32] Miller, J.N.; Miller, J.C.; Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry; (fourth edition); ISBN 01300228885; 1943.
- [33] http://en.wikipedia.org/wiki/Antoine_equation.
- [34] Wark, K.; Generalized Thermodynamic Relationships; (5th ed.), New York, McGraw-Hill, Inc., USA; ISBN 0-07-068286-0; 1988.
- [35] Carl, R.N.; PvT Surface for a Substance which Contracts Upon Freezing; Georgia State University; 2006 (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/pvtsur.html>).
- [36] Salzman, W.R.; Clapeyron and Clausius-Clapeyron Equations; University of Arizona; 2001.
- [37] Yaws C.L.; Yang H.-C.; Hydrocarbon Processing; 68(10), 65-68; 1989.
- [38] Wagner W.; Cryogenics; 13(8), 470-482; 1973.
- [39] http://www.s-ohe.com/Methanol_cal.html.
- [40] Dortmund Data Bank
- Karube, I.; Anal. Chem. Acta; 280, 179-184; 1993.
- [16] Chen, S.H.; Wu, H.L.; Yen, C.H.; Wu, S.M.; Lin, S.J.; Kuo, H.S.; J. Chromatogr. A; 799, 93-99; 1998.
- [17] Van den Berg, F.W.J.; van Osenbruggen, W.A.; Smilde, A.K.; Process Control and Quality; 9, 51-57; 1997.
- [18] Cheung, S.T.; Lin, W.N.; J. Chromatogr.; 414, 248-250; 1987.
- [19] AOAC Official Method 972.11; Methanol in distilled liquors-gas chromatographic method; AOAC International, Code No. 26.1.36; 1998.
- [20] Pollack, G.M.; Kawagoo, J.L.; J. Chromatogr.; 570, 406-411; 1991.
- [21] Wilson, L.A.; Ding, J.H.; Woods, A.E.; Journal of AOAC International; 74, 248-256; 1991.
- [22] AOAC Official Method of Analysis; In Official methods of analysis of AOAC International (15th ed., PP. 739-750); 1990.
- [23] Collins, T.S.; Miller, C.A.; Altria, K.D.; Waterhouse, A.L.; American Journal of Enology and Viticulture; 48, 280-284; 1997.
- [24] ASTM D 4307-99 (Reapproved 2004); Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards.
- [25] Heravi, J.; Fatemi J.M.H.; J. Chromatogr. A; 897, 227-235; 2000.
- [26] HTAS 1131/E, No: 4136783 Rev.1

A new model for calibration of methanol in homogeneous mixture of gases

V. Kiarostami^{1,*}, B. Bozorgi² and N. Farahani¹

1- Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.

2- Petrochemical Research and Development Company, Tehran, Iran.

Received: September 2010, Revised: October 2010, Accepted: January 2011

Abstract: The purpose of this study was to investigate the possibility of making use of Antoine equation to show a new model for calibration of methanol in a homogeneous mixture of gases in the percent range. The effective parameters such as nitrogen flow rate, influence of gas trap and type of connectors were investigated. The new instrumentation system was designed in the laboratory so that the percent of methanol was calculated by setting temperature, measurement of the system pressure, and use of vapor pressure of methanol in the studied temperatures. The results show that the calibration of gas chromatography with the concentrations obtained by Antoine equation in the constant temperatures and nitrogen flow rate ranges have precision more than 95%. The optimum condition for calibration of methanol in the temperature range of -5 to 5°C were utilization of two vessels (methanol and trap) and stainless steel connectors in the new designed system with nitrogen flow rate of 40ml/min. The linear dynamic range for methanol calibration was 0.1 to 6.5 mol% and the other figure of merit such as Detection limit (LOD), determination limit (LOQ) were 0.03 and 0.1 mol% and also determination coefficient (R_2) were 0.999 respectively.

Keywords: Methanol, Gas calibration, Gas chromatography, Gas Mixtures.