

Application News

No. G313

气相色谱法

依据ASTM D7593方法

测定发动机机油中汽油的稀释率

发动机机油中一旦混入汽油或柴油等燃油，就会导致其粘度下降，无法充分发挥其润滑性能。通过检测这些燃油的稀释率（含量），可以辅助判断发动机机油的劣化状态，因此燃油稀释率通常作为判断机油是否需要更换的一个关键指标。

针对燃油稀释率，美国 ASTM 标准中规定了 ASTM D3524、ASTM D3525、ASTM D7593 等测定方法。其中，ASTM D7593 标准方法主要是针对汽油、柴油和生物柴油的测定。在本应用报告中，将为您介绍依据 ASTM D7593 方法，使用配备反吹系统的气相色谱仪快速测定发动机机油中汽油稀释率的示例。

A. Miyamoto, R. Kubota, T. Wada

■ 标准样品的配制

使用 $75 \text{ mm}^2/\text{s} (\text{cSt})^{-1}$ 基础油作为标样配制的稀释溶剂。配置了汽油稀释率在 0-5% 范围内的四份标准样品，其中包括一份基础油空白样品。

反吹起始时间的设定原则：汽油以 $n\text{-C}_{12}$ ² 的流出时间为准、柴油以 $n\text{-C}_{20}$ ³ 的流出时间为准、生物柴油以 $n\text{-C}_{21}$ ⁴ 的流出时间为准。为确认流出时间，使用 75 cSt 基础油稀释配制成 0.1% $n\text{-C}_{12}$ 溶液，进行分析。根据分析结果，将反吹的时间设定为 0.74 分钟。分析条件见表 1。

¹：CONOSTAN 公司

²：富士胶片和光纯药（株式会社）和光特级

³：东京化成工业（株式会社）99.5% 以上

⁴：东京化成工业（株式会社）99.0% 以上

⁵：使用 OCI 用进样针（P/N 227-35002-01）。

清洗溶剂使用 CS_2 ，没有用试样进行冲洗。

柱塞吸入速度调至低速。

液体抽出次数为 0。

衬管石英棉位置是距顶部 18 毫米处。

■ 标准样品的色谱图

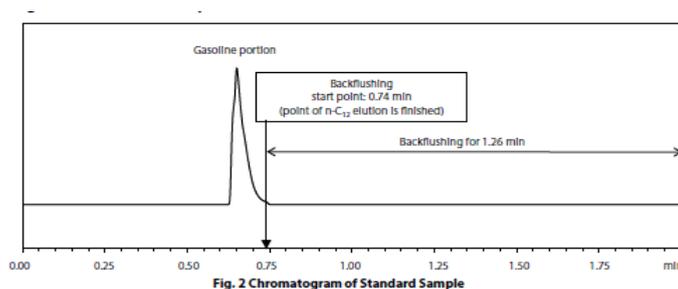


图 2 标准样品的色谱

■ 系统配置

反吹系统是将色谱柱出口与专用反吹组件相连，使用电子流量控制器（APC）控制色谱柱出口压力。目标组分出峰后，加大 APC 压力，同时降低进样口压力，使色谱柱中载气倒流，将不关心的高沸点成分通过进样口的分流流路排出去，从而大幅度节省分析时间，降低系统污染几率（图 1）。

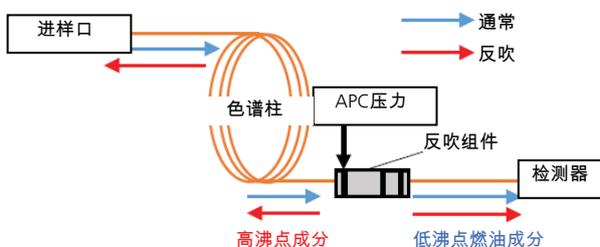


图 1 反吹系统概要

表 1 汽油分析条件

Model	: Nexis™ GC-2030 AF/AOC-20i
Column	: SH-Rxi™-1ms (15 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) 抵抗管 (500 mm × 0.15 mm I.D.)
Column Temp.	: 225 °C (2 min)
Injection Temp.	: 350 °C
Carrier Gas	: N ₂ , 2.3 mL/min
Total Flow	: 105.3 mL/min
Purge Flow	: 3 mL/min
Injection Method	: Split -1.0 (Split Flow 100 mL/min)
Carrier Gas Controller	: constant pressure mode
Injection Pressure	: 285.7 kPa(0.74 min) – 20.0 kPa
APC Pressure	: 210.0 kPa(0.74 min) – 250.0 kPa
Detector	: FID
Detector Temp.	: 350 °C
Injection Volume	: 0.1 μL *5

■ 混入汽油的发动机机油分析色谱图

混入汽油的发动机机油分析色谱图如图3所示。通过用反吹技术将高沸点成分排出，分析仅2分钟，大幅缩短了分析时间。另外，反吹完成后，使用二硫化碳 (CS₂) 进行空白分析，未检测到机油色谱峰。可见通过反吹技术，高效地去除了不必要的高沸点成分。

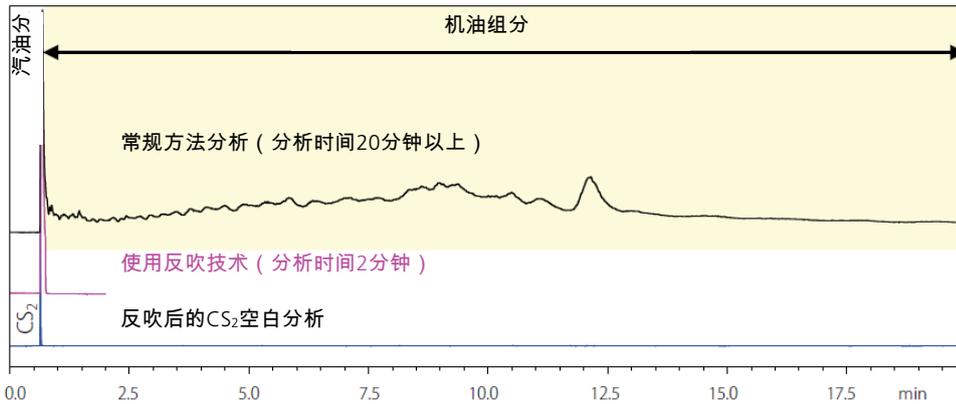


图3 含汽油的机油色谱图

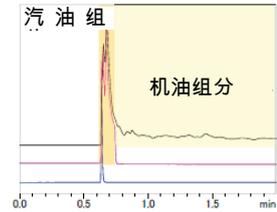


图4 放大色谱图 (0-2 min)

■ 校正曲线的线性

根据表1条件分析出的标准试样结果制作的标准曲线如图5所示。

汽油在0-5%范围下线性良好，其R²=0.999以上。

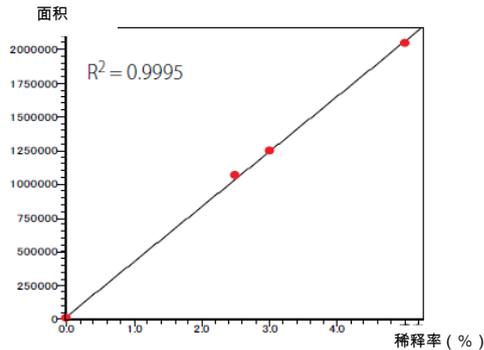


图5 汽油稀释率的标准曲线

■ 稀释率测定的重现性

通过图5的标准曲线计算出汽油稀释率的重现性如表2所示。可以看出，检测结果具有很好的重现性%RSD (n = 10) 相对标准偏差满足标准中的要求。

本系统分析的长期稳定性的数据在应用报告No.G314中进行介绍，请参考。

(参考文献)
ASTM D7593-14

Nexis是岛津制作所株式会社在日本及其他国家使用的商标。Rxi是Restek Corporation在美国及其他国家的商标或注册商标。

表2 汽油稀释率的重现性%RSD (n = 10)

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
1	2.58	2.97	4.95	1.14	4.08
2	2.52	3.01	4.97	1.16	4.10
3	2.50	3.01	5.11	1.16	4.11
4	2.54	2.97	4.98	1.15	4.13
5	2.51	2.98	5.01	1.13	4.18
6	2.52	2.94	4.99	1.17	4.04
7	2.55	2.97	4.97	1.14	4.08
8	2.53	2.95	4.94	1.12	4.16
9	2.49	3.01	4.98	1.14	4.11
10	2.57	2.92	4.92	1.12	4.07
Average	2.53	2.97	4.98	1.14	4.11
%RSD	1.15	1.04	1.04	1.49	1.03

■ 结论

使用配备反吹系统的气相色谱仪实现了测定时间小于3分钟的高效率机油分析。Nexis GC-2030最多可以配置2套反吹系统，因此1台GC可以处理2倍的试样。而且在本分析条件下无需进行溶剂稀释等预处理，利用氮气载气即可满足标准要求的精度。通过减少分析时间和使用便宜的载气为降低实验室成本作出了贡献。

燃油稀释率相关的应用报告如下表，供参考。

标准编号	分析对象	应用报告编号
D3524	柴油	G310
JPI-5S-23	柴油	G311
D3525	汽油	G312
JPI-5S-24	汽油	G312
D7593	汽油	G313
	柴油、生物柴油	G314