

# Application News

## No. G314

### 气相色谱法

### 依据ASTM D7593方法

### 测定发动机机油中柴油的稀释率

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柴油稀释率的示例。

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。

柴油<sup>\*2</sup>通过蒸馏去除10%轻质组分后用于配制。配置了柴油稀释率在0-10%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  $n\text{-C}_{12}$ <sup>\*3</sup> 的流出时间为准、柴油以  $n\text{-C}_{20}$ <sup>\*4</sup> 的流出时间为准、生物柴油以  $n\text{-C}_{21}$ <sup>\*4</sup> 的流出时间为准。为确认流出时间，使用  $75 \text{ cSt}$  基础油稀释配制  $0.1\% \text{ } n\text{-C}_{20}$  溶液，进行分析。根据分析结果，将反吹起始时间设定为1.8分钟。分析条件见表1。

\*1：CONOSTAN公司

\*2：关东化学（株式会社）

\*3：富士胶片和光纯药（株式会社）和光特级

\*4：东京化成工业（株式会社）99.5%以上

\*5：东京化成工业（株式会社）99.0%以上

#### ■ 标准试样的色谱图

柴

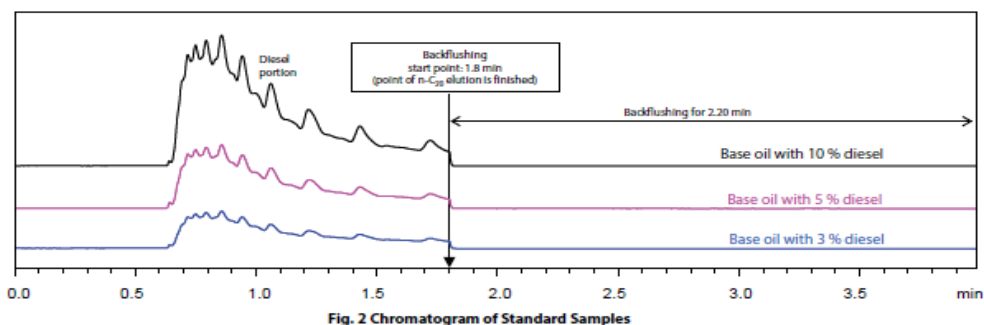


Fig. 2 Chromatogram of Standard Samples

图2 标准样品的色谱图

#### ■ 设备配置和分析条件

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）。

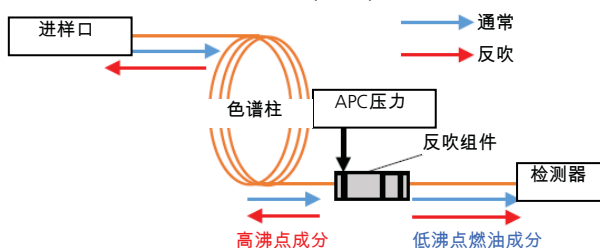


图1 反吹系统概要

表1 柴油分析条件

|                        |                                                                                     |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Model                  | : Nexis™ GC-2030 AF/AOC-20i                                                         |
| Column                 | : SH-Rxi™-1ms<br>(15 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm)<br>抵抗管 (500 mm × 0.15 mm I.D.) |
| Column Temp.           | : 225 °C (4 min)                                                                    |
| Injection Temp.        | : 350 °C                                                                            |
| Carrier Gas            | : N <sub>2</sub> , 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(1.8 min) – 20.0 kPa                                                     |
| APC Pressure           | : 210.0 kPa(1.8 min) – 250.0 kPa                                                    |
| Detector               | : FID                                                                               |
| Detector Temp.         | : 350 °C                                                                            |
| Injection Volume       | : 0.1 μL *6                                                                         |

\*6：使用OCI用进样针（P/N 227-35002-01），洗脱溶剂使用CS<sub>2</sub>，样品未进行洗脱。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。

■ 混入柴油的发动机机油分析色谱图

混入柴油的发动机机油分析色谱图如图3所示。通过用反吹将高沸点成分的油分排出，分析时间仅4分钟，大幅缩短了分析时间。另外，反吹后使用二硫化碳 (CS<sub>2</sub>) 进行空白分析，未检出机油组分的峰值。可见通过反吹技术，高效地去除不必要的高沸点成分。

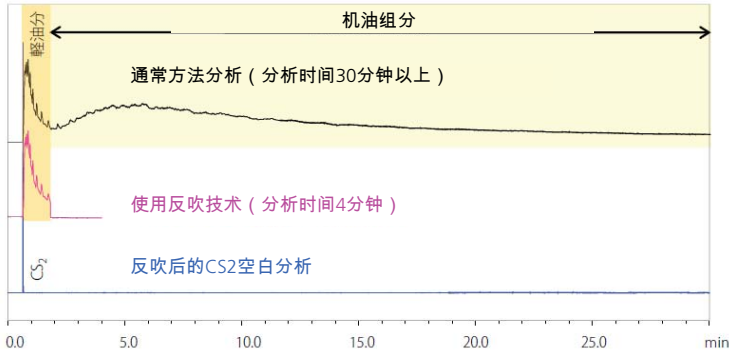


图3混入柴油的含有发动机机油的分离分析色谱图谱

■ 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4所示。

柴油在0-10%范围下线性良好，其R<sup>2</sup>=0.999以上。

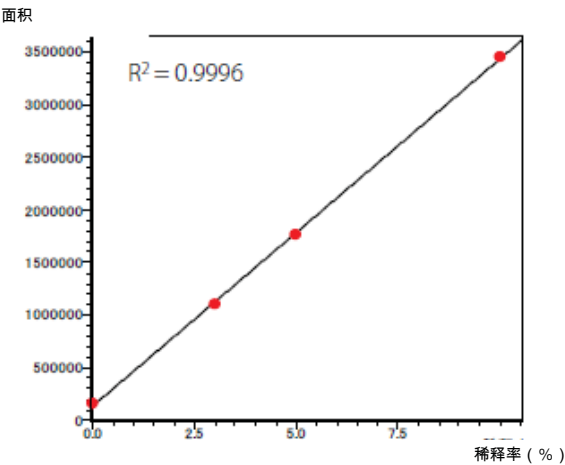


图4 柴油稀释率的标准曲线

■ 长期稳定性

图5显示了连续分析的结果。对稀释率3%的标准试样进行600次分析，评估系统的长期稳定性。每分析200次对隔膜等消耗品进行保养。分析了600次的稀释率重现性%RSD为2.3%，长期稳定性良好。

■ 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，利用氮气载气获得了标准要求的精度。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见参考表。

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。

■ 稀释率测定的重现性

通过图4的标准曲线计算出的机油中柴油的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。

表2 轻油稀释率 (%) 的重现性%RSD (n = 10)

|         | Sample1 | Sample2 | Sample3 | Sample4 | Sample5 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1       | 2.94    | 4.86    | 7.07    | 8.93    | 10.26   |
| 2       | 2.98    | 4.95    | 7.12    | 8.92    | 10.03   |
| 3       | 2.96    | 4.80    | 7.17    | 8.90    | 10.11   |
| 4       | 2.94    | 4.85    | 7.08    | 8.89    | 10.17   |
| 5       | 3.00    | 4.94    | 7.19    | 8.91    | 10.06   |
| 6       | 2.97    | 4.81    | 7.07    | 9.06    | 10.15   |
| 7       | 3.00    | 4.75    | 7.00    | 8.98    | 10.13   |
| 8       | 3.00    | 4.78    | 7.03    | 8.96    | 9.95    |
| 9       | 2.97    | 4.85    | 6.95    | 8.83    | 9.95    |
| 10      | 2.94    | 4.89    | 6.96    | 9.13    | 9.98    |
| Average | 2.97    | 4.85    | 7.06    | 8.95    | 10.08   |
| %RSD    | 0.84    | 1.35    | 1.15    | 0.98    | 1.02    |

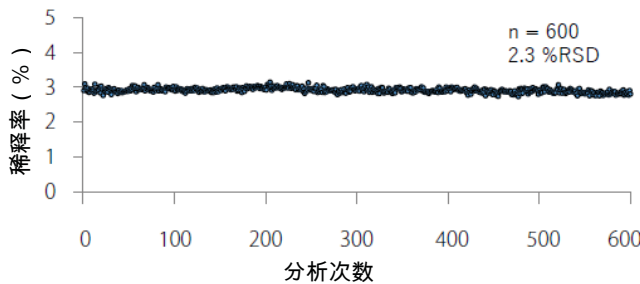


图5 含3%柴油的基础油的长期连续分析结果

参考表

| 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   |

(参考文献)  
ASTM D7593-14