

Application News

No. G314

气相色谱法

依据 ASTM D7593 进行机油中的轻油稀释率实验

机油中一旦混入汽油或轻油等燃料，就会导致其粘度下降，无法恢复其本来的性能。通过检测燃料稀释率，可以判断机油的劣化状态，因此燃料稀释率被认为是换油的一个指标。

针对燃油稀释率的测定，美国 ASTM 标准提供了 ASTM D3524、ASTM D3525、ASTM D7593 等试验方法。ASTM D7593 试验方法针对的是汽油、轻油、生物柴油。在本文中将根据 ASTM D7593 的反冲洗系统迅速分析汽油中汽油稀释率。

A. Miyamoto, R. Kubota, T. Wada

■ 标准试验的配制

标准试样配制使用 $75 \text{ mm}^2/\text{s}$ (cSt)^{*1} 作为稀释溶剂。

轻油^{*2}通过蒸馏去除 10% 轻质组分后用于配制溶剂。为测定轻油稀释率，在 0-10% 的浓度范围内包括基础油坯料在内配制了 4 份标准试样。反冲洗开始的时间，汽油以 $n\text{-C}_{12}$ ^{*3}、轻油以 $n\text{-C}_{20}$ ^{*4}、生物柴油以 $n\text{-C}_{21}$ ^{*5} 的出峰时间作为标准进行设定。为确认出峰时间，使用 75 cSt 基础油稀释制成 0.1% $n\text{-C}_{20}$ 溶液，进行了分析。根据分析得出的出峰时间，将反冲洗的时间设定为 1.8min。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

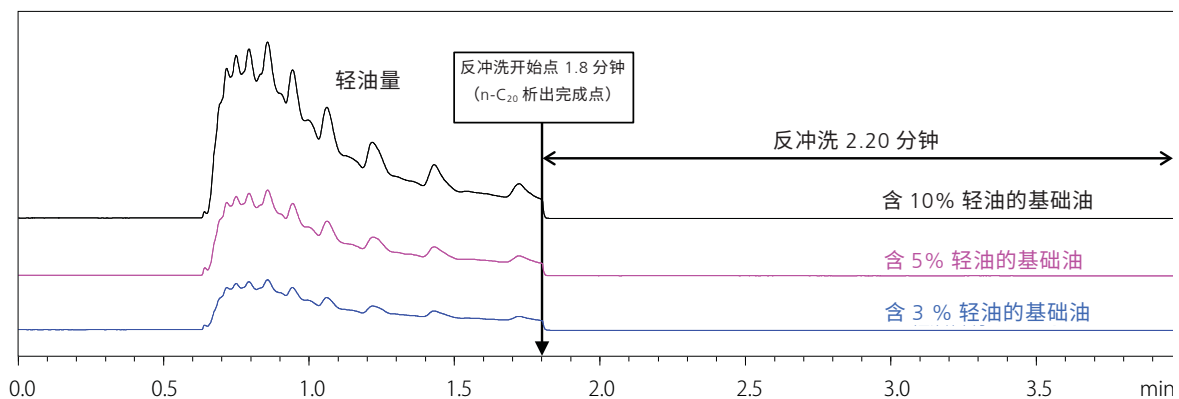


图 2 标准试样的色谱图

■ 推荐配置和分析条件

反冲洗系统是将色谱柱出口与专用元件相连，使用电子流量控制器 (APC) 控制色谱柱出口压力。进行反冲洗时，目标组分流出后，增大 APC 压力，同时降低进样口压力，使载气倒流，将不必要的高沸点成分通过分流不分流进样口放空 (图 1)。

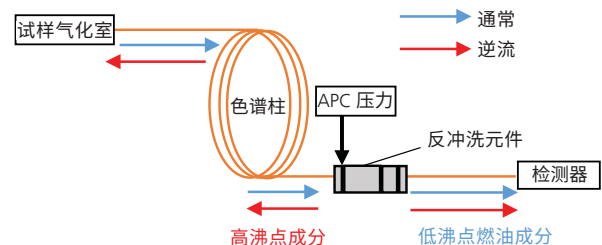


图 1 反冲洗系统概要

表 1 轻油分析条件

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 (4 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(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)。

清洗溶剂使用 CS₂，样品未进行清洗。

柱塞吸入速度调至低速。

液体抽出次数为 0。

从顶部插入 18 毫米羊毛。

■ 轻油含有机油的分离谱图

含轻油的机油的色谱图如图3所示。通过用反冲洗将高沸点成分的油分排出的方法，分析时间仅4分钟，大幅缩短了分析时间。另外，使用反冲洗后的二硫化碳（CS₂）对坯料进行分析，未检出机油分的峰值。可见通过反冲洗，高效地去除了不必要的高沸点成分。

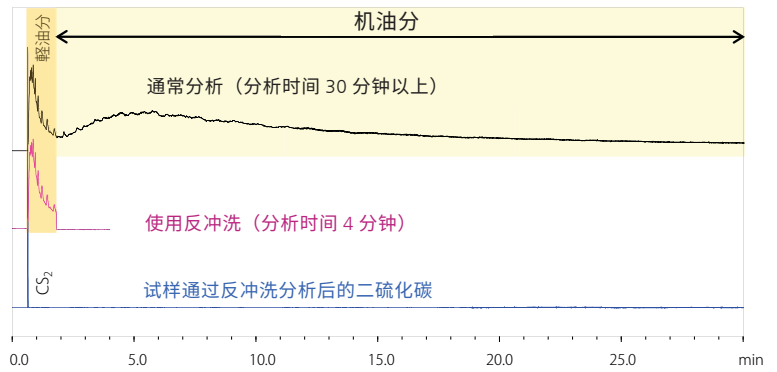


图3 轻油含有机油的分离谱

■ 标准曲线的线性

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。轻油在0-10%范围下制作了标准曲线。得到了相关系数为R²=0.999以上的美好线性。

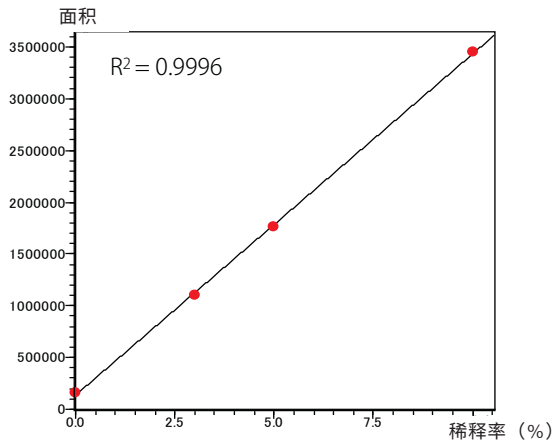


图4 检量线的直线性

■ 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。

■ 稀释率的重复性

通过图4的标准曲线计算出的机油中轻油的稀释率的重复性如表2所示。重复性%RSD (n=10)良好。室内允许差均满足标准的要求。

表2 轻油稀释率(%)的重复性%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

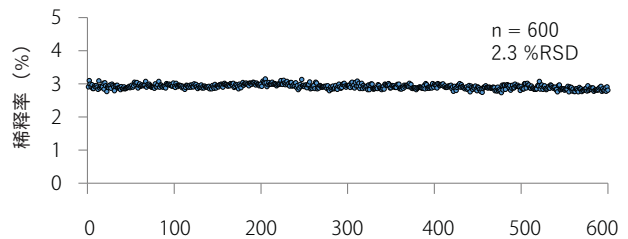


图5 含3%轻油的基础油的长期连续分析

■ 结论

使用反冲洗法实现了作业周期时间在5分钟以内的高产出分析。Nexis GC-2030可以搭载2个反冲洗分析线，因此1台GC可以处理2倍的试样。

而且在本分析条件下不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。通过减少作业工时和使用便宜的载气为降低实验室成本作出了贡献。

燃料稀释率相关应用新闻请参考表3。

表3

规格标准	分析对象	APP 新闻
D3524	轻油	G310
JPI-5S-23	轻油	G311
D3525	汽油	G312
JPI-5S-24	汽油	G312
D7593	汽油	G313
	轻油、生物柴油	G314

<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的商标。
Rtx 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2019年9月