名称：D3524－14

标准测试方法
柴油机用油中柴油稀释剂的气相色谱法测定[1]

本标准采用固定编号D3524发布；紧随编号后的数字表示首次采用年份，若为修订版则表示最近一次修订年份。括号内的数字表示最近一次重新批准年份。上标ε（ε）表示自上次修订或重新批准以来的编辑变更。

1. 范围

1.1 本试验方法采用气相色谱法测定废机油中柴油的含量，仅适用于SAE 30标准机油。柴油稀释剂的分析浓度上限为12%（质量分数）。

注1—本试验方法可能适用于高粘度等级的油品。然而，此类油品未纳入用于制定精度声明的程序中。

1.2 本测试方法仅适用于配备火焰离子化检测器及温度可编程烘箱的气相色谱仪。

注2——已有其他检测器及仪器使用的报告。然而，该精确性声明仅适用于所指定的仪器设备。

1.3 柴油与SAE 30发动机油的沸点范围存在部分重叠。此外，不同来源的SAE 30机油沸点范围可能存在显著差异。因此，燃料稀释率的校准结果可能产生高达2%的偏差。在检测未知或混合品牌的废机油时需注意：相较于使用新油品校准的精度，该方法的检测精度可能有所下降。

1.4 以国际单位制（SI）表示的数值应视为标准值。以英制单位（英寸-磅）表示的数值仅供参考。

1.5 *本标准不声称涵盖其使用过程中可能涉及的所有安全问题（如有）。使用者有责任在使用前建立适当的安全与健康实践，并确定相关法规要求的适用性。*

2. 参考文献

2.1 *ASTM标准：*[2]

D4626气相色谱响应因子计算方法

E260装填柱气相色谱法操作规程

E355气相色谱术语与关系的实践船舶

E594气相色谱或超临界流体色谱中使用的火焰离子化检测器的测试方法

E1510气相色谱仪中熔融石英开管式毛细管柱的安装方法

3. 术语

3.1 *定义：*

3.1.1 有关气相色谱术语的定义，请参阅操作规程E355。

3.2 *本标准专用术语定义：*

3.2.1 *燃油稀释度，n*—表示为百分比的发动机润滑油中柴油的含量。

3.2.1.1 *讨论*—燃油稀释可能是发动机磨损或性能不正常的结果。

3.2.2 *燃油稀释剂，n*—油液分析，是指未燃烧的燃油成分进入发动机曲轴箱，导致机油稀释。

3.2.2.1 *讨论*—本方法测定的燃料稀释剂组分来源于柴油。

3.3 *缩写：*

3.3.1 烃类化合物的常用缩写形式是表示化合物中碳原子的数量。前缀用于指示碳链形式，而下标后缀则表示碳原子的数量。

例如：正癸烷*n*–C_{10}异十四烷*i*–C_{14}

[1] 本试验方法由ASTM委员会D02负责，该委员会负责石油产品、液体燃料和润滑剂，本试验方法由分委员会D02直接负责。B0汽车润滑油。

现行版本于2014年5月1日获批。发布于2014年5月。最初于1976年获批。上一版本最后于2004年以D3524-04号形式获批，该版本于2013年1月被撤销并于2014年5月重新启用。DOI：10.1520/D3524-14。

[2] 如需参考ASTM标准，请访问ASTM网站www.astm.org，或联系ASTM客户服务部service@astm.org。如需*ASTM标准 年度汇编*卷信息，请参考ASTM网站上标准的文件摘要页面。

***本标准末尾设有变更摘要章节**

版权所有 © ASTM International，地址：100 Barr Harbor Drive，邮政信箱 C700，West Conshohocken，PA 19428-2959，美国

4. 测试方法概要

4.1 气相色谱技术通过添加已知比例的*n*-癸烷作为内标物，用于分析样品以测定润滑油中柴油的质量百分比。首先构建校准曲线，该曲线以柴油与*n*-癸烷的响应比为纵坐标，以含固定量内标物的润滑油混合物中柴油质量百分比为横坐标。样品中柴油的质量百分比通过校准曲线进行插值计算得出。

5. 意义与应用

5.1 发动机油在正常运行时可能会出现一定程度的燃油稀释现象。但若燃油稀释度过高，则可能引发性能问题。该方法能有效评估燃油稀释程度，帮助用户预判性能表现并及时采取应对措施。

6. 装置

6.1 *气相色谱仪*—任何具有以下性能特征的气相色谱仪均可使用：

6.1.1 *检测器*—采用火焰离子化检测器。检测器必须具备足够的灵敏度，在本方法规定的条件下，能够检测到峰高至少达到满量程10%的1.0%癸烷。请严格遵循实践指南E594中的操作要求。在该灵敏度水平下运行时，检测器的稳定性必须确保每小时基线漂移不超过满量程的1%。检测器需能在相当于所用色谱柱最高温度的环境下持续工作。色谱柱与检测器的连接方式必须确保色谱柱温度以下不存在温度区域（冷点）。虽然热导检测器曾被用于此项测试，但不建议采用该设备。

注3—热导检测器不宜在比所用最高柱温高5至10°C的温度下运行。高温运行通常会导致噪声水平升高、漂移增大，还可能缩短检测器的使用寿命。

6.1.2 *柱温程序设定器*—色谱仪必须具备线性程序升温功能，其升温范围需满足以下要求：确保初始峰的保留时间至少为1分钟，且在达到程序升温上限前完成样品完全洗脱。程序升温速率需具有高度可重复性，以确保校准混合物中各组分的保留时间重复性达到0.1分钟（6秒），具体要求详见7.8章节。

6.1.3 *样品进样系统*—样品进样系统必须能够在相当于所用最大柱温的温度下连续运行，或提供柱上进样口，并提供某种方法对进样口进行编程，包括将样品引入点编程至最大值所需温度。色谱柱与进样系统连接时，必须确保色谱柱下方不存在低于色谱柱温度的温度区域（冷点）。

6.2 *数据采集系统：*

6.2.1 *积分器*—必须提供用于测定色谱图下累积面积的装置。该操作可通过电子积分器或基于计算机的色谱数据系统实现。积分器/计算机系统必须配备用于测量保留时间和洗脱峰面积的色谱软件（峰检测模式）。积分器/计算机的电子量程（例如1V、10V）必须处于所用检测器/电位计系统的线性范围内。理想情况下，该系统应具备从空白运行的对应面积切片中减去样品运行相应面积切片的功能。

注4—采用计算机进行数据采集和气相色谱仪控制的电子集成系统可实现最佳精度和自动操作。

注5—部分气相色谱仪的操作软件内置算法，可将基线曲线的数学模型存储于内存中。该曲线会在后续样品分析时自动从检测器信号中扣除，以补偿任何基线偏移。部分积分系统亦可存储空白分析数据，并在后续分析测定中自动扣除。

6.3 *色谱柱*—可选用任意色谱柱及检测条件，但需确保在测试条件下分离过程按沸点升序进行。此外，色谱柱必须满足8.2.1章节所述性能要求。色谱柱分离度*R*应至少为3且不超过8。由于稳定基线是本方法的基本要求，需对色谱柱泄漏、分隔壁泄漏、检测器温度控制、载气流量恒定性及仪器漂移进行补偿。

6.4 *流量控制器*—气相色谱仪必须配备质量流量控制器，确保载气流量在整个色谱柱工作温度范围内保持±1%的恒定值。为补偿色谱柱温度升高导致的背压增加，供给色谱仪的载气入口压力需足够高。根据表1中描述的色谱柱，550千帕（80磅/平方英寸表压）的入口压力已被证实具有适用性。

6.5 *样本导入设备：*

6.5.1 *微注射器*—一种微注射器，通常为10 µL，用于样本导入。

6.5.2 强烈推荐使用可重复注入相同体积的自动采样装置。样品进样装置应与气相色谱仪同步运行。

6.6 *瓶装*，15毫升，螺旋盖。

7. 试剂与材料

7.1 *试剂纯度*—所有测试均应使用试剂级化学品。除非另有说明，所有试剂均应符合委员会的规格要求。

表1 典型操作条件

	填充列	开放管状毛细管柱
柱长，米（英尺）	0.610 (2)	5 – 10
柱外径，毫米（英寸）	3.2 (1/8)	—
液相柱内径，毫米（英寸）	2.36 （0.093）甲基硅油或液体10	0.53
液相百分比	压碎的耐火砖或硅藻土酸洗硅烷化	交联粘合聚二甲基硅氧烷
支撑材料	80/100	—
治疗	—	—
支撑网孔尺寸	70	0.88 – 2.65
静止相厚度（微米）初始柱温（°C）终止柱温（°C）编程速率（°C/min）	325	70
载气	16	325
载气流速，mL/min 检测器	氦或氮30 火焰离子化检测器	16 氦或氮30 火焰离子化检测器
探测器温度，°C	350	350
注射端口温度，°C	300	300
样本量， µL	1	0.1 – 0.2（来自二硫化碳中的1/10稀释）

美国化学学会分析试剂（如该规格书可用）。[3]其他等级的试剂也可使用，但须首先确认该试剂纯度足够高，以确保使用时不会降低测定的准确性。

7.2 *柱液相*—甲基硅橡胶及液体为本测试方法提供了适当的色谱烃类洗脱特性。

7.3 *实心支撑*—通常采用碎烧结砖或硅藻土作为填充柱材料。筛分粒径与支撑载荷应选择能提供最佳分辨率和分析时间的参数。一般而言，粒径范围为60至100目筛网，支撑载荷为3%至10%的组合效果最为理想。

7.4 *携带气体*—氦气或氮气（**警告—**氦气和氮气是高压压缩气体），纯度为99.99摩尔%或更高。建议使用分子筛或其他合适试剂进行额外纯化，以去除水、氧气和碳氢化合物。可用压力必须足以确保恒定的携带气体流速（参见6.4）。

7.5 *氢气*—（**警告—**高压下氢气是一种极易燃的气体）高纯度（99.99摩尔%或更高）被用作火焰离子化检测器（FID）的燃料。

7.6 *空气*—压缩空气（**警告—**压缩空气是一种高压气体，可支持燃烧），高纯度（99.99摩尔%或更高）的压缩空气用作火焰离子化检测器（FID）的氧化剂。

7.7 *二硫化碳*—（**警告—**二硫化碳极易挥发、易燃、有毒）。

7.8 *校准混合物*—需准备至少三种与待测燃料类型相似的柴油和润滑油混合物（**警告—**可燃液体），以覆盖高达12%质量分数的柴油范围。若使用开放式管式色谱柱，则该校准混合物应以二硫化碳（<|term_2> 二硫化碳）按1:10比例稀释。

$$\text{柴油，质量百分比} = \frac{\text{燃料质量}}{\text{（燃料和油的质量）}} \times 100 \quad (1)$$

7.9 *正癸烷*，最低纯度99%。（**警告—**可燃液体；蒸气有害。）

7.10 *正十六烷*，最低纯度95%。（**警告—**易燃液体；蒸气有害。）

7.11 *十八烷*，最低纯度95%（**警告—**易燃液体；蒸气有害。）

7.12 为测试柱分离度，需将1体积%的C_{16}和C_{18}正构烷烃（**警告—**易燃液体；有害蒸气）与适当溶剂（如*n*-辛烷）混合。若使用开放式管柱，则需用二硫化碳（<|term_2>二硫化碳</|term_2>）按1:10比例稀释该混合物。注入与样品分析所需体积相同的混合物，并按10节所述方法获得色谱图。

8. 装置的制备

8.1 *柱前处理：*

8.1.1 *填充色谱柱*—在气相色谱分析中使用的任何令人满意的方法（例如，参见实践E260），只要能产生符合6.3要求的色谱柱，均可使用。色谱柱必须在最高操作温度下进行调节，直到因色谱柱渗漏导致的基线漂移降至最低。

注6—若难以达到稳定的基线要求，可能提示进样口或色谱柱存在污染。应移除并清洁进样口，随后重新组装进样口、色谱柱烘箱及检测器，并将温度升至所用气相色谱柱的最大工作温度。

8.1.1.1 采用以下程序可快速高效地对填充柱进行预处理：

[3] *试剂化学品，美国化学学会规范*，美国化学学会，华盛顿特区。关于美国化学学会未列出的试剂测试建议，参见*实验室化学品年度标准*，BDH Ltd.，英国多塞特郡普尔，以及*美国药典和国家处方集*，美国药典协会（USPC），马里兰州罗克维尔。

(1) 将柱体连接至入口，但保持检测器端部自由。

(2) 在环境温度下使用载气彻底吹扫该色谱柱。

(3) 关闭载气并使色谱柱完全减压。

(4) 使用适当配件密封色谱柱的检测器自由端。

(5) 将色谱柱温度升至最高工作温度，并在此温度下保持至少1小时，期间不得有流体通过色谱柱。

(6) 将色谱柱冷却至室温。随后取下色谱柱检测端的盖帽，并重新开启载气。

(7) 在正常载气流速下，将柱温升至最大值数次。

(8) 将色谱柱的游离端连接至检测器，并按照第11节所述方法获得色谱图。

注7——对于初始液相填充量为10%的色谱柱，另一种填充柱预处理方法被证实有效：在与检测器断开连接状态下，以正常流速用载气吹扫色谱柱，并在最高工作温度下保持12至16小时。

8.1.2 *开放式管柱*—含有交联和粘合固定相的聚二甲基硅氧烷开放式管柱可从许多制造商处获得，通常经过预处理。与填充柱相比，这类管柱的柱体渗漏率显著降低。仍需对管柱进行预处理。采用以下程序可快速高效地完成管柱预处理：

8.1.2.1 将开放管柱正确安装在气相色谱仪中并测试无泄漏后，设置色谱柱和检测器气体流量。在加热色谱柱之前，让系统在环境温度下用载气吹扫至少30分钟。遵循实践E1510中所述的建议。

8.1.2.2 将烘箱温度以每分钟约5至10°C的速度升至最终工作温度，并保持约30分钟。

8.1.2.3 将气相色谱仪烘箱按其温度程序运行数次，直至获得稳定的基线。

8.2 *系统性能规范：*

8.2.1 *柱分离度*—分离度的设定旨在确保采用该检测方法的不同系统或实验室之间保持等效性。分辨率通过式2确定，该公式基于对C_{16}和C_{18} *n*石蜡峰的柱分离度测试混合物（参见7.12）进行分析，如图1所示。分辨率*R*由峰间距离计算得出。

C_{16}和C_{18} *n*-石蜡峰在峰最大值处，*d*，以及基线处峰的宽度，Y_1和Y_2，如下所示：

$$R = [2(d_1 - d_2)]/Y_1 + Y_2 \quad (2)$$

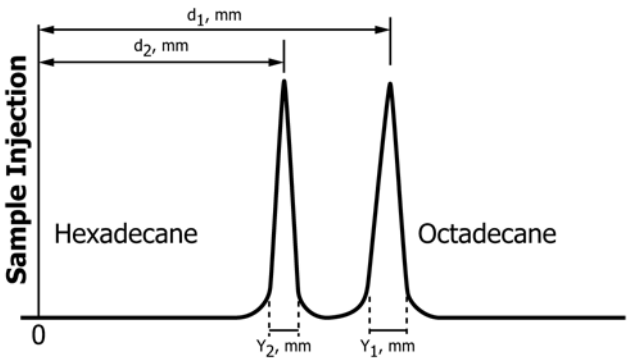


图1 柱分辨率

在哪里

R= 分辨率，d_1=*n*-C_{16}峰最大值的保留时间距离，

d_2=*n*-C_{18}峰的最大保留时间距离，Y_1= 基线处*n*-C_{16}峰的宽度，且

Y_2= 基线时峰*n*-C_{18}的宽度。

分辨率*R*，使用上述公式计算，必须至少为3且不超过8。

8.2.2 *检测器响应验证*—本测试方法假设检测器对石油烃类物质的响应与各组分质量成正比。该假设需在系统投入使用时及系统或操作参数发生任何变更时进行验证。采用与样品分析相同的程序对校准混合物进行分析（参见第10节）。根据实践D4626和公式3，计算各*n*-烷烃（相对于*n*-癸烷）的相对响应因子：

$$F_n = (M_n/An) / (M_{10}/A\,10) \quad (3)$$

在哪里

F_n= 相对响应因子，M_n= 混合物中*n*-石蜡的质量，A_n= 混合物中*n*-石蜡的峰面积，M_{10}= 混合物中*n*-癸烷的质量，A_{10}= 混合物中*n*-癸烷的峰面积。

每种*n*-石蜡的相对响应因子（F_n）与1(1)的偏差不得超过±10%。

8.3 *色谱仪*—按照制造商说明使用。典型操作条件见表1。

8.3.1 若使用火焰离子化检测器，需定期清除由硅橡胶燃烧或液相分解产物形成的沉积物。这些沉积物将改变检测器的响应特性。

8.3.2 若样品进样系统温度升至300°C（572°F）以上，则在安装新隔膜后必须进行空白分析，以确保隔膜泄漏不会产生额外的检测器响应。在灵敏度水平下

该方法中常用的处理方式是：将隔膜置于样品进样系统的工作温度下处理数小时，可最大限度减少此问题。推荐操作规范为：在分析系列结束时更换隔膜，而非在分析开始时更换。

9. 样品制备

9.1 称取1.0 ± 0.01克*n*-癸烷（**警告—**易燃液体；有害蒸气）置于15 mL小瓶中。摇匀瓶内样品后，向小瓶中加入10.00 ± 0.01克样品（**警告—**易燃液体）。盖紧瓶盖并充分混匀。若使用开放式管柱，则该样品溶液需用二硫化碳（<|term_0>）按1:10比例稀释。

10. 校准

10.1 按照第9和11节所述方法，对7.8中制备的每种校准混合物进行分析。进样体积应与样品选择量大致相同（填充柱使用1 µL 样品溶液；开管柱使用0.1至0.2 µL 样品溶液的1/10稀释液）。记录每种混合物中*n*-癸烷和燃料组分的总峰面积。

10.1.1 柴油和润滑油的峰值可能存在重叠。使用校准混合物的色谱图，选择重叠最小的保留时间。将此保留时间作为柴油的色谱图面积的终点，用于所有后续分析。典型色谱图见图2。

10.2 按如下方法测定各标准品的比值*R*：

$$R = A/B \tag{4}$$

在哪里

A= 柴油燃料峰值导致的总面积，*B*=*n*-癸烷导致的面积。

10.3 通过绘制*R*比值与7.8节计算的柴油质量百分比的关系图，制备校准曲线。

11. 程序

11.1 将柱温程序设定为足够高的温度，以洗脱所有组分

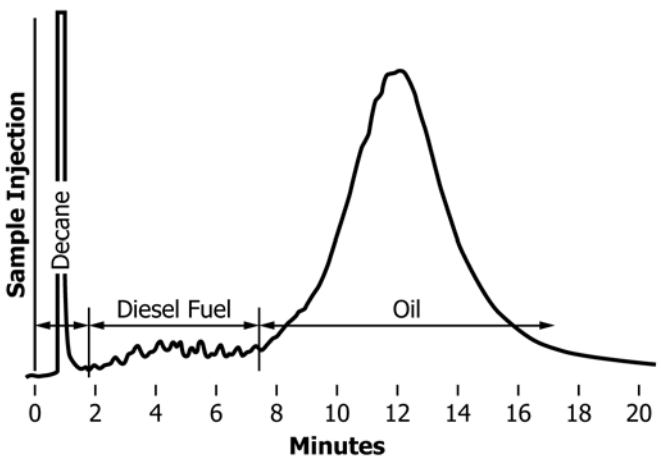


图2 典型色谱图

柱。按照严格标准化的操作流程，将色谱柱冷却至初始温度，并在分析计划设定的精确时间点，注入精确量化的样品（填充柱为1 µL；开管柱为0.1至0.2 µL 的1/10稀释液）。开始以产生6.3中指定所需分离度的速率向上编程柱温。数据采集系统必须与样品进样同步。

12. 计算

12.1 记录样品中燃料部分的总面积和癸烷部分的总面积，如10.1所述，并确定比率*R*，如10.2所述。

12.2 通过将获得的*R*值与先前确定的校准曲线相关联，按如下方法测定样品中柴油的质量百分比：

$$C_S = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(R_S - R_1)}{(R_2 - R_1)} \tag{5}$$

或

$$C_S = (R_S) \times \frac{(C_2 - C_1)}{(R_2 - R_1)} \tag{6}$$

在哪里

C_S= 样品中柴油的质量百分比，

C_1= 未使用柴油质量占未使用润滑油中对应R_1的质量百分比，根据公式1计算得出。

C_2=R_2中未使用柴油的质量百分比，根据方程1计算得出，

R_S= 样品中样品与*n*-癸烷的比值

R_1= 校准混合物比例低于样品燃料部分与*n*-癸烷部分的比例，且

R_2= 校准混合物的比率高于样品燃料部分与*n*-癸烷部分的比率。

13. 报告

13.1 将结果报告为样品中柴油燃料质量百分比的最近0.1%，具体如下：

柴油，ASTM D3524：xx.x%（质量百分比）

14. 精确性与偏倚

14.1 应使用以下标准来判断结果的可接受性，置信度为95%（参见注释8和9）：

14.1.1 *可重复性*—在长期正常且正确运行的测试方法中，由同一操作者使用相同设备在恒定操作条件下对相同测试材料进行的连续测试结果之间的差异，仅在20次测试中有1次会超过以下数值：

0.3质量%

14.1.2 *可重复性*—在正常和正确的测试方法操作下，由不同操作者在不同实验室对相同测试材料进行的两次独立结果之间的差异，长期来看，只有20%的案例会超过以下数值：

1.6质量百分比

注8——上述精密度基于填充柱与电子积分器测量面积的使用，当采用其他类型色谱柱时，该结果可能不具代表性。

注9—本精度声明仅适用于SAE 30润滑油。

14.2 *偏倚*—由于该检测方法的实证性质，无法对该检测方法的偏倚进行评估。

15. 关键词

15.1 柴油；燃料稀释；气相色谱法；润滑油

ASTM国际对本标准提及的任何项目所主张的专利权有效性不持立场。特此明确告知本标准使用者：此类专利权的有效性判定及侵权风险，均由使用者自行承担。

本标准可由相关技术委员会随时修订，且须每五年进行一次审查，若未修订则需重新批准或废止。欢迎就本标准修订或新增标准提出意见，相关意见请发送至ASTM国际总部。您的意见将由相关技术委员会在会议中认真审议，您可参加该会议。若您认为意见未获公正对待，可将您的观点提交至ASTM标准委员会，地址如下所示。

本标准由ASTM国际公司版权所有，地址：美国宾夕法尼亚州西康肖霍肯市巴尔港大道100号，邮政信箱C700，邮编19428-2959。如需获取本标准的单次或多次复制副本，可通过以下方式联系ASTM：上述地址、电话610-832-9585、传真610-832-9555、电子邮件service@astm.org，或访问ASTM官方网站（www.astm.org）。如需复印本标准，亦可向版权许可中心申请授权，地址：马萨诸塞州丹弗斯市罗斯伍德大道222号，邮编01923，电话：（978）646-2600；访问http://www.copyright.com/。

本页故意留白，删除即可

本页故意留白，删除即可

本页故意留白，删除即可