

ANALYSE QUANTITATIVE DE L'ESSENCE DANS
L'HUILE USEE D'UN MOTEUR PAR CHROMATO-
GRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

CANQ
TR
GE
C
12

470151

MINISTÈRE DES TRANSPORTS
CENTRE DE DOCUMENTATION
700, BOUL. RENÉ-LÉVESQUE EST,
21^e ÉTAGE
QUÉBEC (QUÉBEC) - CANADA
G1R 5H1

MINISTÈRE DES TRANSPORTS
CENTRE DE DOCUMENTATION
PLACE HAUTE-VILLE, 24^e ÉTAGE
700 EST, BOUL. ST-CYRILLE
QUÉBEC, QUÉBEC, G1R 5H1

Laboratoire Central - Ministère des Transports

ANALYSE QUANTITATIVE DE L'ESSENCE
DANS L'HUILE USEE D'UN MOTEUR PAR
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
ASTM D-3525



par
Claire Gagné, stagiaire

Rapport de travail remis à

Denis Maheux, chimiste

Nicole Raymond, chimiste

CANQ
TR
GE
RC
112
Dépôt

Avril 1985

TABLE DES MATIERES

	Page
REMARQUE	1
I DESCRIPTION DE LA METHODE D-3525	2
I-1 INTRODUCTION	2
I-2 RESOLUTION DE LA COLONNE	2
I-3 MISE AU POINT DE LA METHODE	3
I-4 CONCLUSION	4
II QUOI VERIFIER AVANT D'ENTREPRENDRE L'ANALYSE	5
II-1 CONDITIONNEMENT ET MATERIEL	5
II-2 VERIFICATIONS TECHNIQUES:	6
- débit, CO ₂ , papier, septum	
III PREPARATION DE L'ECHANTILLON	8
IV PROCEDURE	10
IV-1 LIGNE DE BASE	10
IV-2 ANALYSE DE L'ECHANTILLON	11
V CALCULS	13
V-1 MODE DE CALCUL	13
V-2 PRECISION DE LA METHODE	14

A N N E X E S

A- Méthode ASTM D-3525

B- Résolution de la colonne (Méthode et chromatogramme)

C- Méthode D-3525 (Méthode et chromatogramme).

R E M A R Q U E

Cette méthode est l'adaptation de l'ASTM D-3525 (Gasoline diluent in used gasoline engine oils by gas chromatography) pour les appareils suivants:

- Chromatographe Varian
Vista 6000
- Traitement de données CDS-401
Varian

Note

Pour tout autres renseignements concernant l'utilisation de ces appareils, consulter les guides de référence:

- Gas chromatography system, Vista Series
- Chromatography Data System, Vista 401

I- DESCRIPTION DE LA METHODE D-3525

I-1 INTRODUCTION

Durant l'opération normale d'un moteur à essence, il arrive que le carburant se mélange à l'huile lubrifiante. Une dilution trop grande affectera la performance de l'huile.

La méthode D-3525 quantifie l'essence dans l'huile usagée d'un moteur par chromatographie en phase gazeuse.

I-2 RESOLUTION DE LA COLONNE

Au début de la méthode, on nous demande d'ajuster les conditions de façon à avoir une résolution entre 3 et 8. La résolution est la distance entre deux pics consécutifs. On la calcule à partir des temps de rétention et la largeur à la mi-hauteur des pics selon l'équation suivante:

$$R = \frac{1.18 (d_1 - d_2)}{y_1 + y_2}$$

ou d_1 = temps rétention du pic #1

d_2 = temps rétention du pic #2

y_1 = largeur du pic #1 à la mi-hauteur

y_2 = largeur du pic #2 à la mi-hauteur

Plus la résolution entre deux pics est grande, meilleure est la séparation de ces derniers.

Prendre le mélange suivant pour calculer la résolution:

1% C-14

1% C-16

dans de l'iso-octane.

— Note —

Vous n'avez pas à effectuer cette opération avant l'analyse de l'échantillon. Ceci est donné à titre d'informations. En annexe, nous retrouvons la méthode et le chromatogramme de la résolution de la colonne.

En cas de problèmes avec l'analyse, vous pouvez toujours signifier la résolution (en dernier lieu).

I-3 MISE AU POINT DE LA METHODE

L'adaptation de la méthode ASTM D-3525, au système utilisé dans ce laboratoire, s'est faite sans problème. Seules quelques modifications mineures ont été apportées.

Ici, nous nous attarderons à la façon de calculer l'essence dans l'échantillon.

Mode de calcul

Avec cette méthode, la quantité d'essence dans l'huile usée est définie comme étant le pourcentage en poids de l'échantillon, ayant un point d'ébullition inférieur à celui du standard interne (n-tétradécane).

Note: La colonne utilisée sépare les produits par points d'ébullition.

Il s'agit donc, sur le chromatogramme, de regrouper tous les pics avant le standard (définis plutôt comme étant ceux de l'essence) et de supposer qu'après le standard, il n'y a pas de pic d'essence.

En connaissant l'aire totale des pics de l'essence et celle du standard ainsi que la quantité exacte de tétradécane ajouté et de l'échantillon, il sera facile de calculer le pourcentage d'essence dans l'échantillon par simple règle de trois.

Modifications

Quelques modifications mineures ont été apportées à la méthode.

Premièrement, augmenter la programmation de température après la détection du tétradécane afin d'écourter le temps d'analyse.

Aussi, des températures plus élevées pour le détecteur et l'injecteur.

Ceci, dans le but d'éviter la condensation des produits à ces endroits.

I-4 CONCLUSION

Dans l'ensemble, la méthode D-3525 est facile d'utilisation; nécessite peu de préparation de l'échantillon, temps d'analyse assez court (une seule injection), calcul du résultat avec l'aide d'une seule équation.

La précision des résultats est proportionnelle à celle mise lors de la pesée des produits et de l'injection. Avec les appareils que nous utilisons, la précision statistique, même si elle n'est pas encore déterminée, peut être facilement de l'ordre de 0,2 à 0,1%.

II- QUOI VERIFIER AVANT D'ENTREPRENDRE L'ANALYSE

II-1 CONDITIONNEMENT ET MATERIEL

En temps normal, le chromatographe est allumé (sous tension) et prêt à être utilisé. On comptera 12 à 15 heures (une nuit) de stabilisation dans l'un ou l'autre de ces cas:

- changement de colonne
- remplacement des cylindres de gaz (gaz vecteur ou détecteur)
- si pour une raison ou pour une autre, le chromatographe n'a pas fonctionné (si éteint) pendant plus de 2 jours.
- si le septum de l'injecteur est remplacé.
- si changement de détecteur (FID ou TCD).

Sinon, mettre la méthode en marche et le chromatographe s'ajustera automatiquement. Ensuite, vous n'avez qu'à enregistrer la ligne de base et commencer l'analyse de votre échantillon.

Note

Temps nécessaire pour l'analyse. Il faut compter environ 45 minutes par chromatogramme. Donc, l'analyse peut être faite en 1h 30.

Conditions d'opération	
Colonne	: 20" x .125").D. 10% ucu 982 chromo PAIW 80/100
Conditionnement de la colonne	: 150°C
Détecteur	: FID
Température détecteur	: 350°C
Température injecteur	: 350°C
Gaz vecteur	: Hélium
Débit gaz vecteur	: 30 ml/min.
Seringue	: 10 µl
Volume injection	: 1 µl
Refroidisseur	: CO ₂
Standard interne	: n-tétradécane 99% pur
Bouteille 3,5 ml avec septum	

II-2 VERIFICATIONS TECHNIQUES

Débit : Pour ajuster le débit du gaz vecteur, soulever le couvercle à droite du chromatographe et vous verrez 2 "compteurs". Celui de gauche doit être à 300 (pour 30 ml/min.). Compter 10 - 15 min. de stabilisation en cas de changement.

Septum: Un septum trop endommagé se manifestera par une variation des temps de rétention pour deux essais consécutifs. Un changement significatif serait de l'ordre du dixième de minute.

CO₂ : Vous avez besoin d'un cylindre de CO₂ pour aider à atteindre la température initiale de la colonne plus rapidement.

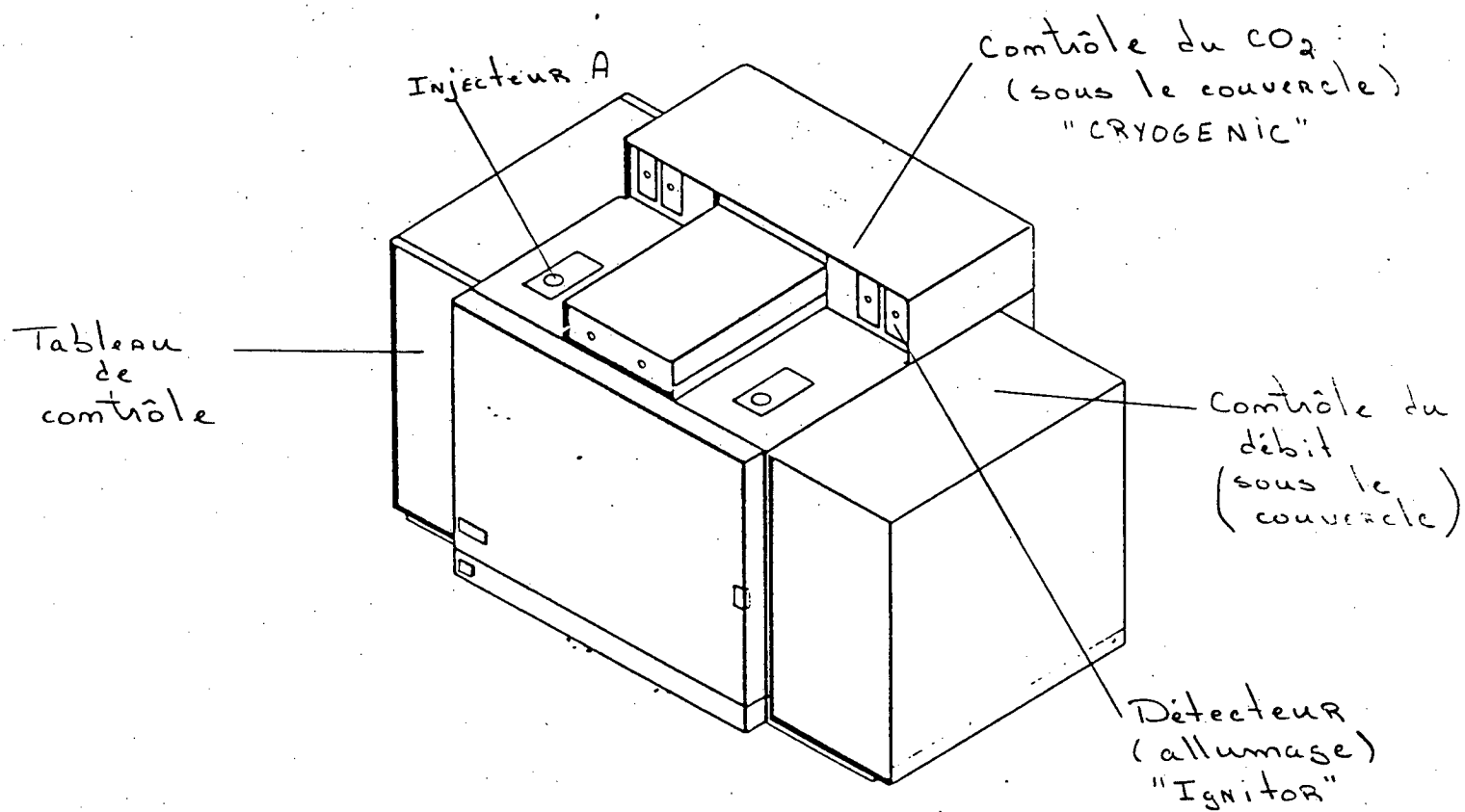
Papier: Un paquet habituel contient 200 feuilles numérotées.
Prévoir le remplacement avant d'injecter.

III- PREPARATION DE L'ECHANTILLON

- 1- Dans une bouteille de 3,5 ml avec septum, peser précisément environ $0,02 \pm 0,001$ g de n-tétradécane (noter le poids).
- 2- Ajouter $1,0000 \pm 0,0005$ g de l'échantillon à analyser (noter précisément le poids).
- 3- Bien agiter.

Note

- a) Bien mélanger l'échantillon avant la pesée.
- b) Il n'est pas nécessaire de peser exactement 0,02 g, mais il faut connaître précisément la quantité de tétradécane ajouté. Même remarque pour l'échantillon.
- c) La méthode n'est pas conçue pour être utilisée avec un solvant mais si vous devez en prendre un (si trop visqueux), il faudra que son point d'ébullition soit supérieur à celui du tétradécane (ex.: hexadécane).



CHROMATOGRAPHE VARIAN
Vista 6000

IV- PROCEDURE

Tout d'abord, allumer le détecteur FID. Ouvrir le cylindre d'air avant celui de l'hydrogène. Faire l'inverse pour fermer. Le détecteur s'allume avec le bouton situé en haut, à droite du chromatographe (IGNITOR). Le déplacer du côté A et le maintenir. Vous entendrez une très légère détonation (un petit "pof"). Eteindre le détecteur à la fin de la journée (ou de l'analyse).

Note

Le CO₂ aide à atteindre la température initiale de la colonne. Le bouton de contrôle (CRYOGENIC) est situé sous le couvercle supérieur du chromatographe. Par économie de CO₂, s'en servir lorsque la température de la colonne est 5 à 10°C plus élevée que celle à atteindre. Fermer le CO₂ quelques minutes après l'injection.

VI-I LIGNE DE BASE

1- Pour placer la méthode dans la mémoire du CDS-401, taper:

D	L	ENTER			
D	3	5	2	5	ENTER
D	ENTER				

2- Ensuite:

START	M	R	ENTER		
D	3	5	2	5	ENTER
Y	ENTER				
B	ENTER				
ENTER	5 fois.				

- 3- Faire et
- 4- Utiliser le CO₂ pour atteindre 30°C.
- 5- Laisser le chromatographe ajuster les conditions et se stabiliser (1 - 2 minutes).
- 6- Lorsque sur le Vista 6000 vous verrez s'allumer une lumière verte à côté de "Ready" et que sur l'écran du CDS-401 le mot "Ready" apparaît, presser le bouton de l'injecteur sans rien injecter.
- 7- La ligne de base sera enregistrée dans la section 11 de la méthode.
- 8- Une fois l'enregistrement terminé, la température de la colonne reviendra automatiquement à 30°C.

IV-2 ANALYSE DE L'ECHANTILLON

- 1- Entrer,
 ,
 ,
 ,

 4 fois

- 2- Utiliser le CO₂ pour arriver à 30°C.
- 3- Le chromatographe se stabilise.
- 4- Lorsque prêt, injecter 1 µl de votre préparation.

Note

- a) Il en doit pas y avoir de bulles d'air dans le 1 µl injecté.
- b) Le temps requis pour le chromatogramme est d'environ 33 minutes. Il est possible que le chromatographe ne s'arrête pas après ce temps. Si tel est le cas, presser la touche **RESET** du Vista 6000 et sur **Col Temp** une fois. Entre 300°C à "Init Temp" et presser sur **ENTER** et **Stat Inst**. Lorsque arrêté, attendre le calcul des résultats.
- c) Etant donné que l'on travaille avec des produits assez lourds, ils en restent dans la colonne après le chromatogramme. C'est pourquoi il faut injecter du fréon après chaque injection (si vous en faites plusieurs).

- 5- Une fois terminé, garder la température de la colonne à 300°C (sur Vista 6000, presser **Col Temp** une fois et entrer la température.
- 6- Lorsque le Vista 6000 est prêt, injecter 1 µl de fréon. Presser sur **RESET** après une minute.
- 7- Reprendre les opérations 1 à 6 si vous voulez plus d'un essai.

V- CALCULS

V-1 MODE DE CALCUL

Tout d'abord, définissons les variables utilisées:

% E = pourcentage d'essence dans l'échantillon.

A = surface totale des pics de l'essence.

A¹ = surface du pic de tétradécane

P¹ = poids du tétradécane ajouté

Y = poids de l'échantillon

P = poids de l'essence dans l'échantillon

On pose,

$$\frac{P^1}{A^1} = \frac{P}{A}$$

d'où
$$P = \frac{P^1 \times A}{A^1}$$

Le pourcentage d'essence dans l'échantillon est égal à :

$$\% E = \frac{P}{Y} \times 100 = \frac{P^1 \times A \times 100}{A^1 \times Y}$$

Donc,

$\% E = \frac{P^1 \times A \times 100}{A^1 \times Y}$

Les valeurs des surfaces sont prises dans le tableau de résultat donné par le CDS-401.

RECALC

TITLE: HUILE USAGEE MOTEUR

9:52 27 MAR 85

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: ESSAIS

METHOD: D3525

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1	ESSENCE	6.9849	8.000	0.000	4563730	G	?
2	C-14	3.2690	16.411	0.001	2135870	VV	? 13.95
3	HUILE	89.7461	24.800	0.000	58637400	G	?
TOTALS:		100.0000		0.001	65337000		

DETECTED PKS: 53 REJECTED PKS: 0

MULTIPLIER: 1.00000

NOISE: 0.0 OFFSET: -6

EXEMPLE DE CALCUL: (pour tableau ci-haut)

Préparation de l'échantillon:

tétradécane : 0,0214 g

échantillon : 1,0007 g

On a,

$$\% E = \frac{P^1 \times A \times 100}{A \times Y}$$

$$= \frac{0,0214 \text{ g} \times 4563720 \times 100}{2135870 \times 1,0007 \text{ g}} = 4,57\%$$

V-2 PRECISION DE LA METHODE

Le résultat obtenu sera d'autant plus exact selon la précision que vous mettrez à peser le standard et l'échantillon.

Les surfaces ne devraient pas causer de problèmes à condition de regrouper tous les pics de l'essence.

EXEMPLE DE CALCUL D'ERREUR

Pour l'équation:

$$\% E = \frac{P^1 \times A \times 100}{A^1 \times Y}$$

On a,

$$\begin{aligned} \Delta \% E &= \% E \left(\frac{\Delta P^1}{P^1} + \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta 100}{100} + \frac{\Delta A^1}{A^1} + \frac{\Delta Y}{Y} \right) \\ &= 4,57 \left(\frac{0,0001}{0,0214} + 0 + 0 + 0 + \frac{0,0001}{1,0007} \right) \\ &= 0,02\% \end{aligned}$$

Donc, comme résultat final on aurait,

$$\% E = 4,57 \pm 0,02\%$$

Mais attention! Ce calcul d'erreur ne donne pas la précision de la méthode. Nous devons travailler avec la précision statistique, c'est-à-dire la reproductibilité et la répétitivité.

Selon ASTM, nous aurions une précision de 0,2% en poids pour la répétitivité et de 0.9% en poids pour la reproductibilité.

— Note —

Etant donné que nous avons adapté la méthode à notre appareillage, la précision obtenue est meilleure que celle donnée par ASTM (qui est une méthode générale). La détermination de la précision statistique pour cette méthode sera faite plus tard.

Annexe A

Méthode ASTM D-3525

Standard Test Method for GASOLINE DILUENT IN USED GASOLINE ENGINE OILS BY GAS CHROMATOGRAPHY¹

This Standard is issued under the fixed designation D 3525; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

1. Scope

1.1 This method utilizes gas chromatography to determine the amount of dilution in used gasoline fuel engine oils.

1.2 This method is limited to gas chromatographs equipped with flame ionization detector and programmable oven.

NOTE 1—The use of other detectors and instrumentation has been reported. However, the precision statement applies only when the instrumentation specified is employed.

2. Summary of Method

2.1 Gas chromatographic techniques are used with the sample, containing a known percentage of *n*-tetradecane as an internal standard, to determine the weight percent of the sample boiling below the boiling point of the internal standard.

3. Significance

3.1 Some fuel dilution of the engine oil may take place during normal operation. However, excessive fuel dilution is of concern in terms of possible performance problems.

4. Apparatus

4.1 *Gas Chromatograph*—Any gas chromatograph may be used that has the following performance characteristics:

4.1.1 *Detector*—Only a dual-flame ionization detector may be used in this method. The detector must have sufficient sensitivity to detect 1.0 % *n*-tetradecane with a peak height of at least 40 % of full scale on the recorder under the conditions prescribed in this method, and without loss of resolution. The detector must be capable of operating continuously at a temperature equivalent to the maximum column temperature employed,

and it must be connected to the column so as to avoid any cold spots. When operating at this sensitivity level, detector stability must be such that the baseline drift of not more than 1 % per hour is obtained.

4.1.2 *Column Temperature Programmer*—The chromatograph must be capable of temperature program operation over a range sufficient to establish a retention time of 0.25 min (15 s) for the initial peak and to elute the internal standard totally. For determination of fuel dilution the reproducibility of the programming rate is not significant, although a retention time repeatability of 0.3 min (18 s) should be available.

4.1.3 *Sample Inlet System*—The sample inlet system must be capable of operating continuously at a temperature equivalent to the maximum column temperature employed. The sample inlet system must be connected to the chromatograph column so as to avoid any cold spot.

NOTE 2—If the sample inlet system is heated above 300°C, a blank run should be made after new septums are installed, to check for extraneous peaks produced by septum bleed. At the sensitivity levels employed in this method, conditioning of the septum at the operating temperature of the sample inlet system for several hours will minimize this problem. Recommended practice would be to change septums at the end of the day's operation rather than at the beginning.

4.2 *Recorder*—A recording potentiometer with a full-scale response time of 1 s or less must be used. A chart speed of at least 60 in./h will be required if manual area measurement is to be utilized.

¹ This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants. Current edition approved Aug. 27, 1976. Published October 1976.

MINISTÈRE DES TRANSPORTS
CENTRE DE DOCUMENTATION
PLACE HAUTE-VILLE, 24^e ÉTAGE
700 EST, BOUL. ST-CYRILLE
QUÉBEC, QUÉBEC, G1R 5H1

4.3 *Column*—Any column and conditions may be used, provided, under the conditions of the test, separations are in order of boiling points and the column resolution, R , is at least 3 and not more than 8. Since a stable baseline is an essential requirement of this method, matching dual columns may be required to compensate for column bleed, which cannot be eliminated completely by conditioning alone.

4.4 *Integrator*—Manual, mechanical, or electronic integration is required to determine the area under the curve. Although not critical to the method, it may be desirable to make use of a timing device. This would permit determination of the boiling range for the diluent portion, if desired.

4.5 *Flow Controllers*—Control of baseline drift to not more than 1 % of full scale per hour as covered in 4.1.1 may require that the gas chromatograph be equipped with constant-flow controllers.

4.6 *Sample Introduction Apparatus*—The sample may be introduced by use of a micro syringe, automatic sampling devices, or in-dium encapsulation; provided that the temperature is sufficiently high to vaporize completely hydrocarbons with an atmospheric boiling point of 315°C, and that the sampling system is connected to the chromatograph column so as to avoid any cold spots.

4.7 *Syringes*, 1-ml, graduated in 0.01 ml; 25- μ l and 1- μ l.

4.8 *Vials*, 1-dram (3.7-ml), septum-capped.

5. Reagents and Materials

5.1 *Liquid Phase for Columns*—Any non-polar liquid phase suitable for column operation above 300°C may be used.

5.2 *Solid Support*—Usually crushed fire brick or diatomaceous earth, in the case of packed columns. Where solid support is used, sieve size and support loading should be such as will give optimum resolution and analysis time. In general, support loading of 3 to 10 % has been found most satisfactory.

5.3 *Carrier Gas*—Helium, nitrogen, or argon shall be used with the flame ionization detector.

5.4 *n-Tetradecane* of 95 % minimum purity.

5.5 *n-Hexadecane* of 95 % minimum purity.

5.6 *n-Octane* of 95 % minimum purity.

6. Preparation of Apparatus

6.1 *Column Preparation*—Any satisfactory method used in the practice of gas chromatography that will produce a column meeting the requirements of 4.3 may be used. The column must be conditioned at the maximum operating temperature until baseline drift due to column bleeding has been reduced to less than 1 % per hour.

NOTE 3—Difficulty in achieving the baseline drift requirement may indicate injection port or column overloading from contamination. Remove and clean the injection port. Reassemble and increase the temperature of the injection port, column oven, and detector to the maximum limits of the gas chromatographic column employed.

6.1.1 To test column resolution prepare a mixture of 1 volume % each of C_{14} and C_{16} normal paraffins in a suitable solvent such as octane. Inject the same volume of this mixture as to be used in analysis of samples and obtain the chromatogram by the procedure described below. Calculate the resolution, R , from the distance between C_{14} and C_{16} normal paraffin peaks at the peak maxima, d , and the width of the peaks at the baseline, Y_1 and Y_2 , as follows:

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

Resolution, R , using the above equation, must be at least 3 and not more than 8.

6.2 *Chromatograph and Related Equipment*—Place in service in accordance with manufacturer's instructions. Typical operating conditions are shown in Table 1.

NOTE 4—The deposits formed in the flame ionization detector from combustion must be removed regularly, since they change the response characteristics of the detector.

7. Preparation of Sample

7.1 Using a 1-ml syringe, inject 0.5 ml of sample in a tared 1-dram vial, weigh, and record. Into this vial add 10 μ l of *n*-tetradecane (C_{14}), weigh, and record. If the sample is too viscous for injection into the gas chromatograph at room temperature, add 0.5 ml of a suitable solvent to the vial. Use of *n*-hexadecane has been found to be acceptable as a

solvent. Stopper the vial with a septum cap and shake for at least 2 min.

8. Procedure

8.1 Set the injection-port temperature to 255°C.

8.2 Set the column programmer for a final temperature of 255°C.

8.3 Set the detector temperature to 260°C.

8.4 Inject the desired volume of sample.

NOTE 5—Care must be taken that the sample size chosen does not allow some peaks to exceed the linear range of the detector. With hydrogen flame ionization detectors, the usual sample size ranges from 0.2 to 1.0 μ l.

NOTE 6—The syringe needle should remain in the injection port manifold for 5 to 10 s after injection to avoid any sample fractionation in the needle.

8.5 Immediately start programming the column temperature upward at a rate that will produce the separation specified in 4.3. Turn on the recorder chart drive and integrator immediately after injection of the sample. Set the attenuation to allow maximum peak height of the area prior to and including the *n*-tetradecane reference peak without overloading the method of measurement.

8.6 Area accumulation and recording may be discontinued after elution of the *n*-tetradecane. This method is not intended to define the nature of the lubricating oil peak.

NOTE 7—Removal of non-eluted oil from the system prior to subsequent operation may be achieved by techniques such as back flush or increased system temperatures.

9. Calculations

9.1 Record the cumulative area under the chromatogram from time zero to the start of the *n*-tetradecane peak. Record the area under the *n*-tetradecane peak.

9.2 Calculate the weight percent of fuel dilution in the sample as follows:

$$F = \frac{A_1 \times W_1 \times 100}{X_1 \times A_2}$$

where:

F = fuel dilution, weight %

A_1 = area counts under the chromatogram before the *n*-tetradecane peak,

A_2 = area counts under the *n*-tetradecane peak on the chromatogram,

W_1 = weight of *n*-tetradecane used in 7.1, and

X_1 = weight of sample used in 7.1.

NOTE 8—The conditions specified have not shown evidence of additive or base oil decomposition. Appearance of abnormal peaks on the chromatograph may indicate such decomposition. In this event it would be desirable to obtain a chromatogram on the unused oil if available and to make a correction to the indicated fuel dilution.

10. Precision

10.1 The following criteria should be used for judging the acceptability of results (95 % probability):

10.1.1 *Repeatability*—The difference between successive test results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material, would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in 1 case in 20: 0.2 weight %.

10.1.2 *Reproducibility*—The difference between two, single and independent results, obtained by different operators working in different laboratories on identical test material, would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in 1 case out of 20: 0.9 weight %.

NOTE 9—The applicability of this method to gelled used engine oils has not been adequately investigated to ensure compliance with the indicated repeatability and reproducibility. Gelled oils are defined as oils that develop structure on standing, but that return to their original fluidity with light agitation.

NOTE 10—This precision was developed using dual-flame ionization detectors and column temperature programming. The stated precision does not apply to other chromatographic systems.

TABLE 1 Typical Operating Conditions

Column length, ft (m)	2 (0.610)
column ID, in. (mm)	0.093 (2.36)
Liquid phase	Dexsil 300 ^a
Percent liquid phase	10
Support material	Chromosorb WAW ^a
Support mesh size	80/100
Initial column temperature, °C	30
Final column temperature, °C	255
Programming rate, °C/min	6
Carrier gas	helium
Carrier gas flow rate, ml/min	30
Detector	FID ^c
Detector temperature (manifold), °C	260
Injection port temperature, °C	255
Sample size, µl	0.7
Column resolution	4.85

^a Registered trademark of Olin Corp.

^a Registered trademark of Johns-Manville Products Corp.

^c Flame ionization detector.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, is entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a further hearing regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.

SECTION 1: BASIC

PAGE 1

ANALYSIS PARAMETERS
CHANNEL: 1
CALCULATION: A%
AREA/HT: A
STOP TIME: 37.50
NUMB EXPECTED PKS: 1024
EQUILIBRATION TIME: 0
UNRETAINED PK TIME: 0.00
UNIDENT PK FACTOR: 0.000000
SLICE WIDTH: 10

Annexe B

Résolution de la colonne
(Méthode et chromatogramme)

PAGE 2

SAMPLE PARAMETERS
RUN TYPE: B
SAMPLE ID: 1%0141%016
DIVISOR: 1.000000
AMT STD: 1.000000
MLTPLR: 1.000000

PAGE 3

REPORT INSTRUCTIONS
WHERE TO REPORT: L
COPIES: 1
TITLE: TEST COL RESOLUTION
FORMAT: E
DECIMAL PLACE: 4
RESULT UNITS:
REPORT UNIDENT PKS: Y
REPORT INSTRUMENT CONDITIONS: N

PAGE 4

PLOT INSTRUCTIONS
PLOT: Y
ZERO OFFSET: 5
ANNOTATION
RETENTION TIME: Y
PLOT CONTROL: Y
TIME TICKS: Y
TIME EVENTS: N
PK START/END: N

PAGE 5

CHART SPEED
PAGES OR CM/MIN: C
INIT VALUE: 1.0
LINE# TIME CHART SPEED
1 3.00 0.2
2 15.00 1.0
3 22.00 0.2

PAGE 6

PLOT ATTEN
INIT PLOT ATTEN: 256
LINE# TIME PLOT ATTEN
1 10.00 32

SECTION 2: TIME EVENTS

PAGE 1

LINE#	TIME	EVENT	VALUE
1	0.00	PR	5000
2	0.00	SN	2
3	0.00	T%	5.0
4	0.00	WI	5
5	0.00	SB	2
6	1.52	WI	10
7	15.00	SB	10

SECTION 3: PEAK TABLE

PAGE 1

STD PK#: 0
RELATIVE RETEN PK#: 0
RESOLUTION PK#: 3
RESOLUTION MINIMUM: 0.0
FACT%: 5.0
IDENTIFICATION TIME WINDOWS +/-
REF
%: 10
MIN: 0.00
NON REF
%: 5
MIN: 0.00

PAGE 2

PK#	TIME	NAME	FACTOR	AMOUNT	REF	GR#	MUST LO	MUST HI
1	1.52	*ISO-8	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
2	1.92	*ISO-8	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
3	16.55	*C-14	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
4	20.33	*C-16	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000

SECTION 4: GC INSTRUMENT CONTROL

PAGE 1

COL TEMP

ISO/INIT COL TEMP: 30
INIT HOLD TIME: 0.00
STEP# FINAL TEMP RATE HOLD TIME
1 255 6.0 0.00

PAGE 2

DETECTORS

DET A TYPE: FID

DET B TYPE:

LN#	TIME	SIDE	ATTN	RANGE	ZERO
1	0.00	A	64		Y
2	0.00	B			Y

PAGE 3

TEMP/FLOW

INJ A TEMP: 255

INJ B TEMP:

ION TEMP: 260

TCD TEMP:

TCD FIL TEMP:

AUX TEMP:

COL A FLOW: 30

COL B FLOW:

PAGE 4

SECTION 7: POST RUN

PAGE 1

FILE NAME: CG

SAVE INSTRUCTIONS

TYPE: RAW

WHERE TO SAVE: U

TRANSMIT/RELOT INSTRUCTIONS

TRANSMIT RAW DATA: N

RELOT WITH BASELINES: N

RAW DATA LOCATION: U

TRANSMIT REPORT: N

PAGE 2

METHOD LINKING INSTRUCTIONS

METHOD:

LINK CALC RESULTS: N

PROGRAM EXECUTION

PROGRAM:

PARAMETERS:

RESERVE PRINTER: Y

SECTION 10: NOTE PAD

PAGE 1

LINE#	VALUE
1	COL:NON-POLAIRE;20"X.125"O.D;
2	COL:10% UCU-982;CHROM.P.A1W;80/100
3	DETECTEUR:FID;GAZ:AIR & HYDROGENE
4	GAZ VECTEUR: HELIUM

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 256 ZERO: 5% 1 MIN/TICK

Varian / Sunnyvale, Calif. p/n 03-906362-00

0.237

1.123

ISO-8

ISO-8

CS: 0.2

AT: 32

CS: 1.0

7.052

8.726

15.489

C-14

16.518

17.529

18.793

C-16

20.293

CS: 0.2

23.299

25.526

28.499

32.862

35.225

37.095

RECALC

TITLE: TEST COL RESOLUTION

8:54 14 JAN 85

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: 1%C141%C16

METHOD: D 3525A

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1	ISO-8	61.4431	1.507	-0.013	5151520	VV	? 5.50
2	ISO-8	30.0917	1.897	-0.023	2522950	VB	? 19.95
3	C-14	3.9613	16.518	-0.032	332120	VV	? 14.35
4	C-16	4.5039	20.293	-0.037	377620	VV	? 14.80

TOTALS: 100.0000 -0.105 8384210

DETECTED PKS: 31 REJECTED PKS: 27

MULTIPLIER: 1.00000

RESOLUTION: 9.15

NOISE: 1.2 OFFSET: -4

ANNEXE C

Méthode D-3525

(Méthode et chromatogramme)

SINGLE CHANNEL METHOD: D3525

9:20 1 APR 85



varian / sunnyvale, calif. p/n 03-906362-00

SECTION 1: BASIC

PAGE 1

ANALYSIS PARAMETERS

CHANNEL: 1

CALCULATION: A%

AREA/HT: A

STOP TIME: 32.60

NUMB EXPECTED PKS: 1024

EQUILIBRATION TIME: 0

UNRETAINED PK TIME: 0.00

UNIDENT PK FACTOR: 0.000000

SLICE WIDTH: 10

PAGE 2

SAMPLE PARAMETERS

RUN TYPE: A

SAMPLE ID: NO ECHANT.

DIVISOR: 1.000000

AMT STD: 1.000000

MLTPLR: 1.000000

PAGE 3

REPORT INSTRUCTIONS

WHERE TO REPORT: L

COPIES: 1

TITLE: HUILE USAGEE MOTEUR

FORMAT: E

DECIMAL PLACE: 4

RESULT UNITS:

REPORT UNIDENT PKS: Y

REPORT INSTRUMENT CONDITIONS: N

PAGE 4

PLOT INSTRUCTIONS

PLOT: Y

ZERO OFFSET: 5

ANNOTATION

RETENTION TIME: Y

PLOT CONTROL: Y

TIME TICKS: Y

TIME EVENTS: N

PK START/END: N

PAGE 5

CHART SPEED

PAGES OR CM/MIN: C

INIT VALUE: 1.0

PAGE 6

PLOT ATTEN

INIT PLOT ATTEN: 16

LINE# TIME PLOT ATTEN

1 15.00 128

2 22.00 512

SECTION 2: TIME EVENTS

PAGE 1

LINE#	TIME	EVENT	VALUE
1	0.00	PR	100
2	0.00	SN	2
3	0.00	T%	5.0
4	0.00	WI	14
5	0.00	SB	2
6	0.00	GR	16.00
7	15.00	SB	10
8	17.00	GR	32.00

109

SECTION 3: PEAK TABLE

PAGE 1

STD PK#: 0
 RELATIVE RETEN PK#: 0
 RESOLUTION PK#: 0
 RESOLUTION MINIMUM: 0.0
 FACT#: 5.0
 IDENTIFICATION TIME WINDOWS +/-
 REF
 %: 10
 MIN: 0.00
 NON REF
 %: 5
 MIN: 0.00

PAGE 2

PK#	TIME	NAME	FACTOR	AMOUNT	REF	GR#	MUST LO	MUST HI
1	8.00	*ESSENCE	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
2	16.41	*C-14	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
3	24.80	*HUILE	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000

SECTION 4: GC INSTRUMENT CONTROL

PAGE 1

COL TEMP
 ISO/INIT COL TEMP: 30
 INIT HOLD TIME: 0.00
 STEP# FINAL TEMP RATE HOLD TIME
 1 156 6.0 0.00
 2 330 15.0 0.00

PAGE 2

DETECTORS
 DET A TYPE: FID
 DET B TYPE:
 LN# TIME SIDE ATTN RANGE ZERO
 1 0.00 A 64 10 Y
 2 0.00 B Y

PAGE 3

TEMP/FLOW
 INJ A TEMP: 350
 INJ B TEMP:
 ION TEMP: 350
 TCD TEMP:
 TCD FIL TEMP:
 AUX TEMP:
 COL A FLOW: 30
 COL B FLOW:

PAGE 4

SECTION 7: POST RUN

PAGE 1

FILE NAME: D3525
 SAVE INSTRUCTIONS
 TYPE: RAW
 WHERE TO SAVE: U
 TRANSMIT/RELOT INSTRUCTIONS
 TRANSMIT RAW DATA: N
 RELOT WITH BASELINES: N
 RAW DATA LOCATION: U
 TRANSMIT REPORT: N

PAGE 2

METHOD LINKING INSTRUCTIONS
 METHOD:
 LINK CALC RESULTS: N
 PROGRAM EXECUTION
 PROGRAM:
 PARAMETERS:
 RESERVE PRINTER: Y

SECTION 11: BASELINE TIME/AMPLITUDE
PAGE 1

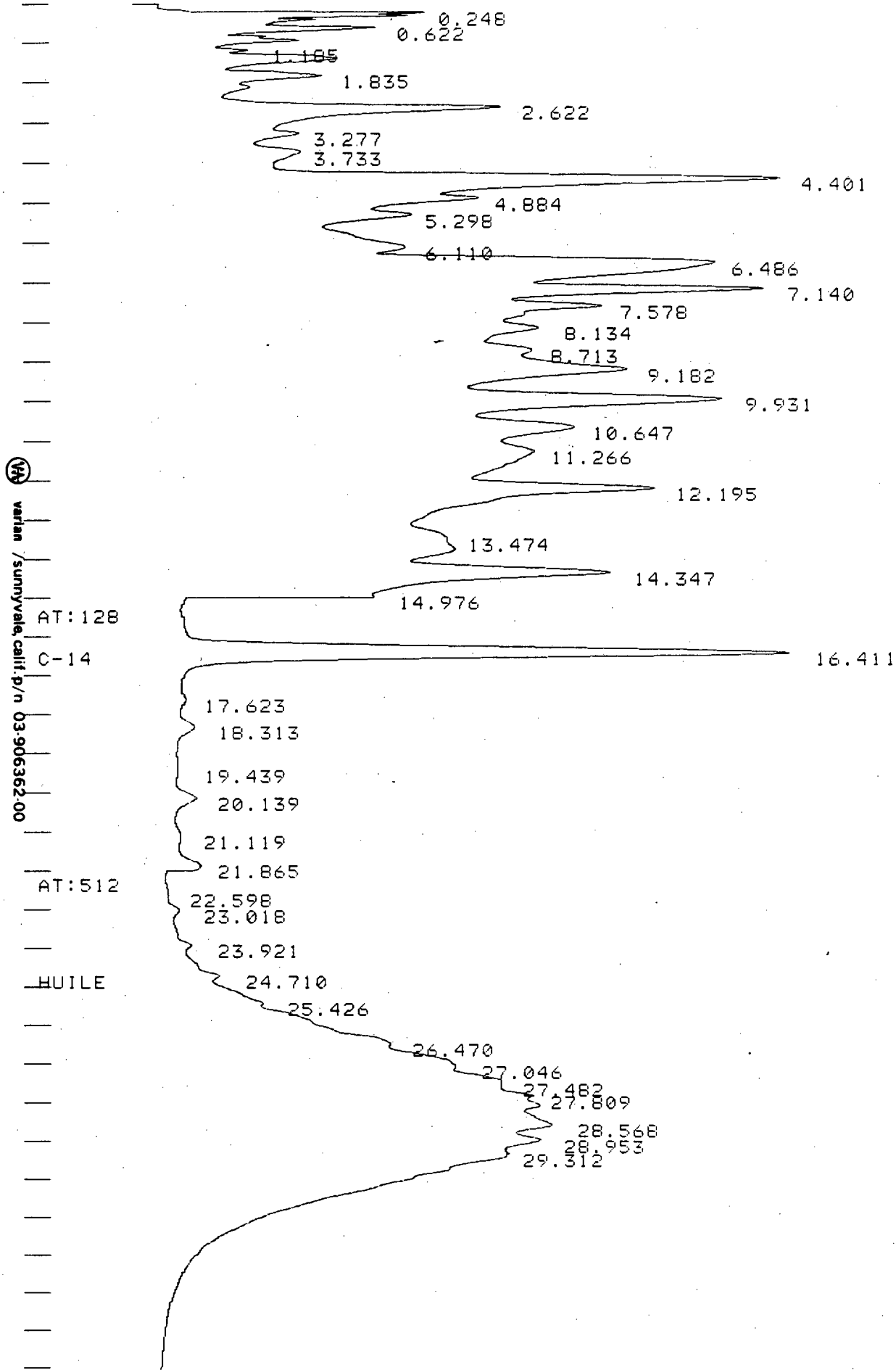
LINE#	TIME	AMPLITUDE
1	0.0	-7
2	0.5	-9
3	1.0	-7
4	1.5	-6
5	2.0	-6
6	2.5	-4
7	3.0	-4
8	3.5	-4
9	4.0	-4
10	4.5	-4
11	5.0	-4
12	5.5	-4
13	6.0	-4
14	6.5	-4
15	7.0	-4
16	7.5	-4
17	8.0	-2
18	8.5	-2
19	9.0	-2
20	9.5	-2
21	10.0	-4
22	10.5	-6
23	11.0	-4
24	11.5	-6
25	12.0	-4
26	12.5	-4
27	13.0	-6
28	13.5	-4
29	14.0	-4
30	14.5	-4
31	15.0	-2
32	15.1	-2
33	15.2	-2
34	15.3	-2
35	15.4	-4
36	15.5	-4
37	15.6	-4
38	15.7	
39	15.7	
40		
41		
42		

(24) varian / sunnyvale, calif. p/n 03-906362-00

/sunnyvale, calif. p/n 03-906362-00

172	29.0	343
173	29.1	358
174	29.2	373
175	29.3	389
176	29.4	404
177	29.5	421
178	29.6	436
179	29.7	454
180	29.8	471
181	29.9	492
182	30.0	512
183	30.1	532
184	30.2	554
185	30.3	575
186	30.4	597
187	30.5	622
188	30.6	647
189	30.7	678
190	30.8	708
191	30.9	740
192	31.0	772
193	31.1	806
194	31.2	840
195	31.3	877
196	31.4	921
197	31.5	960
198	31.6	1004
199	31.7	1045
200	31.8	1087
201	31.9	1131
202	32.0	1187
203	32.1	1246
	32.2	1304

CHART SPEED 0.7 CM/MIN
ATTEN: 16 ZERO: 5% 1 MIN/TICK



RECALC

TITLE: HUILE USAGEE MOTEUR

9:52 27 MAR 85

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: ESSAIS

METHOD: D3525

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1	ESSENCE	6.9849	8.000	0.000	4563730	G	?
2	C-14	3.2690	16.411	0.001	2135870	VV	? 13.95
3	HUILE	89.7461	24.800	0.000	58637400	G	?
TOTALS:		100.0000		0.001	65337000		

DETECTED PKS: 53 REJECTED PKS: 0

MULTIPLIER: 1.00000

NOISE: 0.0 OFFSET: -6

(3)

MINISTÈRE DES TRANSPORTS



QTR A 104 440