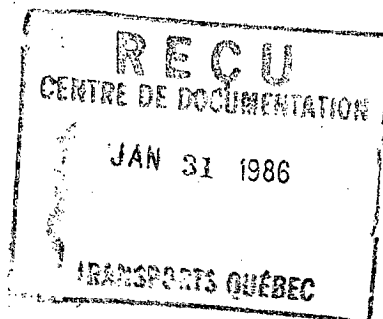


MINISTÈRE DES TRANSPORTS
CENTRE DE DOCUMENTATION
PLACE HAUTE-VILLE, 24^e ÉTAGE
700 EST, BOUL. ST-CYRILLE
QUÉBEC, QUÉBEC, G1R 5H1

QUANTIFICATION DU DIESEL DANS
L'HUILE USEE D'UN MOTEUR
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHA-
SE GAZEUSE
ASTM D-3524

CANQ
TR
GE
RC
103

470132



QUANTIFICATION DU DIESEL DANS
L'HUILE USEE D'UN MOTEUR PAR
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
ASTM D-3524

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

par
Claire Gagné, stagiaire

Rapport de travail remis à

Denis Maheux, chimiste
Nicole Raymond, chimiste

Ministère des Transports
Laboratoire Central

Avril 1985

CANQ
TR
GE
RC
103
Dépôt

TABLE DES MATIERES

	Page
REMARQUE	1
I DESCRIPTION DE LA METHODE D-3524	2
I.1 INTRODUCTION	2
I.2 RESOLUTION DE LA COLONNE	2
I.3 MISE AU POINT DE LA METHODE	3
I.4 INTERVALLE DE TEMPS (4 à 8 min.) POUR LE CALCUL	5
I.5 CONCLUSION	5
II QUOI VERIFIER AVANT D'ENTREPRENDRE L'ANALYSE	6
II.1 CONDITIONNEMENT ET MATERIEL	6
II.2 VERIFICATIONS TECHNIQUES	7
- septum, CO ₂ , débit, papier	7
III PREPARATION DE L'ECHANTILLON	9
IV PROCEDURE	12
IV.1 LIGNE DE BASE	12
IV.2 ANALYSE DE L'ECHANTILLON	13
V CALCULS	15
V.1 MODE DE CALCUL	15
V.2 PRECISION DE LA METHODE	17

A N N E X E S

- A Méthode originale ASTM D-3524
- B Résolution de la colonne (Méthode et chromatogramme)
- C "Listing" méthode D-3524
- D Exemple de chromatogramme
- E Chromatogrammes: Différence entre huile distillée
et non distillée

R E M A R Q U E

Cette méthode est l'adaptation de la méthode de l'ASTM D-3524 (Diesel Fuel Diluent in used diesel engine oils by gas chromatography) pour les appareils suivants:

- Chromatographe en phase gazeuse
Vista 6000 de Varian.
- Traitement de données CDS-401 Varian.

NOTE

Pour plus de renseignements concernant l'utilisation de ces appareils consultez les livres de référence:

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

I- DESCRIPTION DE LA METHODE D-3524

I-1 INTRODUCTION

Durant l'opération normale d'un moteur, il arrive que le carburant (ici le diesel) se mélange à l'huile lubrifiante. Une dilution trop grande entraînera des problèmes au niveau de la performance de l'huile.

La méthode D-3524 permet de quantifier le diesel dans l'huile usagée 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 5. 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 mathématique 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:

2% C-16

2% C-18

dans l'iso-octane.

NOTE

Vous n'avez pas à effectuer cette opération avant l'analyse de votre échantillon. Ceci est donné à titre d'informations. Vous trouverez en annexe le "listing" de la méthode ainsi que le chromatogramme de la résolution de la colonne.

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

I-3 MISE AU POINT DE LA METHODE

Méthode ASTM et difficultés rencontrées

La méthode d'ASTM propose de calculer le pourcentage de diesel par courbe de calibrage (R en fonction du % de diesel), R étant le rapport des surfaces diesel/décane et le décane servant de standard interne. Il faut donc délimiter la zone du diesel sur le chromatogramme.

Problème: Les pics du diesel et de l'huile s'entrecoupent.

Solution: Déterminer à quel endroit (temps) le diesel et l'huile s'entrecoupent le moins en injectant seulement le diesel et l'huile (solution 50:50).

Autre problème: Les huiles n'ont pas la même distribution des points d'ébullition selon le grade et la marque de l'huile (il peut arriver le même phénomène pour deux huiles de grade et marque identiques). Dans ce cas, il est difficile de savoir ou délimiter la zone du diesel car les pics de l'huile se déplacent.

Pour que la méthode fonctionne avec la courbe de calibrage, il faudrait connaître le grade exact de l'huile usée à analyser. Ce n'est pas possible et ce, pour les raisons suivantes:

- l'huile est souillée par des contaminants venant de l'extérieur tels la poussière, l'eau...;
- au cours de son utilisation, l'huile se dégrade;
- l'échantillon arrivant au laboratoire, provient souvent d'un réservoir où plusieurs huiles usées ont été mélangées.

Même en connaissant le grade initial de l'huile, nous ne pouvons pas bâtir une courbe de calibrage avec l'huile neuve, afin d'analyser une huile usée. C'est différent. Même remarque pour l'utilisation de deux huiles usées différentes.

Méthode utilisée

Nous avons contourné la majorité des problèmes rencontrés en se servant d'une autre méthode. Celle de l'addition standard. Cette méthode consiste en l'addition d'une quantité connue (standard) de l'élément à analyser (ici le diesel) dans l'échantillon.

De cette façon, nous travaillons toujours avec la même huile. La méthode fonctionne bien à condition de peser très précisément les produits.

Variantes

Des variantes ont été tentées pour l'analyse par addition-standard. A savoir, distiller l'huile usagée avant l'analyse. Cela ne fonctionne pas. En travaillant avec le distillat, nous éliminons les produits lourds, ce qui a pour effet de déplacer un peu le pic de l'huile vers la gauche (point d'ébullition plus bas). Mais la raison principale du rejet de ce procédé est que le chauffage occasionne le crachage de l'huile, c'est-à-dire bris des longues chaînes d'hydrocarbures en de plus petites. Nous constatons ceci par l'apparition, sur le chromatogramme, de plusieurs petits pics dans la région du diesel. Ces pics sont inexistantes avec de l'huile usagée non distillée (Voir annexe).

Nous avons également distillé le diésel jusqu'à 230°C dans le but de se débarrasser des produits plus volatiles. Il est à prévoir que dans une huile usée, ces produits sont disparus. En agissant ainsi, le diesel ajouté est plus représentatif de ce que l'on trouve dans l'échantillon. Pourquoi 230°C? C'est la température à laquelle l'huile usée U-27 (l'huile utilisée pour travailler) a son point d'ébullition initial.

I-4 INTERVALLE DE TEMPS (4 A 8 MIN.) POUR LE CALCUL:

Pour déterminer l'aire totale des pics du diesel, nous utilisons l'intervalle de temps 4 à 8 minutes. Pourquoi? Lors des recherches avec la courbe de calibrage, nous cherchions où délimiter le diesel et l'huile pour le calcul de R. Mais aussitôt que le grade ou la marque de l'huile changeait, l'aire des pics du diesel se trouvait modifiée de façon appréciable pour les raisons déjà mentionnées. A 8 minutes, nous avons une bonne moyenne pour l'inventaire d'huiles utilisées. Avant, le pic du décane (standard), l'aire des pics est peu importante.

Avec l'addition-standard, nous avons conservé cet intervalle. Par cette méthode, l'intervalle de temps, pour les calculs, revête moins d'importance à condition de prendre le même intervalle pour toute l'analyse et que les temps de rétention ne varient pas.

I-5 CONCLUSION

La méthode D-3524 donne de bons résultats avec une précision de l'ordre de 0,3 à 0,5%. Son inconvénient majeur reste la longueur de l'analyse. Etant donné que nous travaillons avec peu de renseignements disponibles sur l'échantillon, cette méthode n'est certes pas la plus rapide mais pour l'instant, la plus sûre.

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 une demi-heure par chromatogramme. Donc, l'analyse peut être faite en $2h\frac{1}{2}$ - 3h.

Se servir du tableau ci-dessous pour connaître les conditions d'opération:

Conditions d'opération	
Colonne	: 20" x .125" O.D. 10% ucu 982 chromo. PAIW 80/100
Conditionnement de la colonne	: 150°C
Détecteur	: FID
Température détecteur	: 350°C
Température injecteur	: 300°C
Gaz vecteur	: Hélium
Débit gaz vecteur	: 35 ml/min.
Volume injection	: 1 µl (1 micro-litre)
Refroidisseur	: CO ₂
Seringue	: 10 µl

Standard interne: n - décane

Solvant : n - pentane

Bouteilles : 4 x 3.5 ml avec septum

II-2 VERIFICATIONS TECHNIQUES

Septum: Un septum trop endommagé affectera énormément les résultats de l'analyse. En effet, les temps de rétention varieront et l'aire du "grouping" (4 - 8 min.) aussi. Se baser sur le temps de standard interne (décane) pour voir s'il y a changement. Une variation significative 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 et elles sont numérotées. Prévoyez le remplacement avant d'injecter.

Débit : Pour ajuster le débit du gaz vecteur (hélium), soulevez le couvercle à droite (en haut) du chromatographe et vous verrez deux "compteurs". Celui de gauche doit être à 350 (pour 35 ml/min.). Compter 10 à 15 minutes de stabilisation en cas de changement.

III- PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Etant donné que l'on utilise la méthode par addition-standard, il est très important de peser précisément les produits et d'avoir un poids final identique pour chaque bouteille.

Note: Les petites quantités employées nous obligent à travailler en poids au lieu de le faire en volume.

Le pentane est employé pour trois raisons:

- 1 - Il sert à compléter jusqu'au poids final.
- 2 - Avec un point d'ébullition bas, il n'interfère pas dans les calculs
- 3 - Peu visqueux. Facilite la dilution de l'huile. Solution plus homogène.

— Note —

- 1- Bien mélanger l'échantillon avant la pesée.
- 2- Pour plus de précision dans l'addition du diesel, utilisez une seringue au lieu d'une pipette.
- 3- Attention. Le pentane est très volatil. Le peser en dernier et rapidement. Pour une meilleure dilution, il est important de prendre autant de pentane que de l'échantillon.

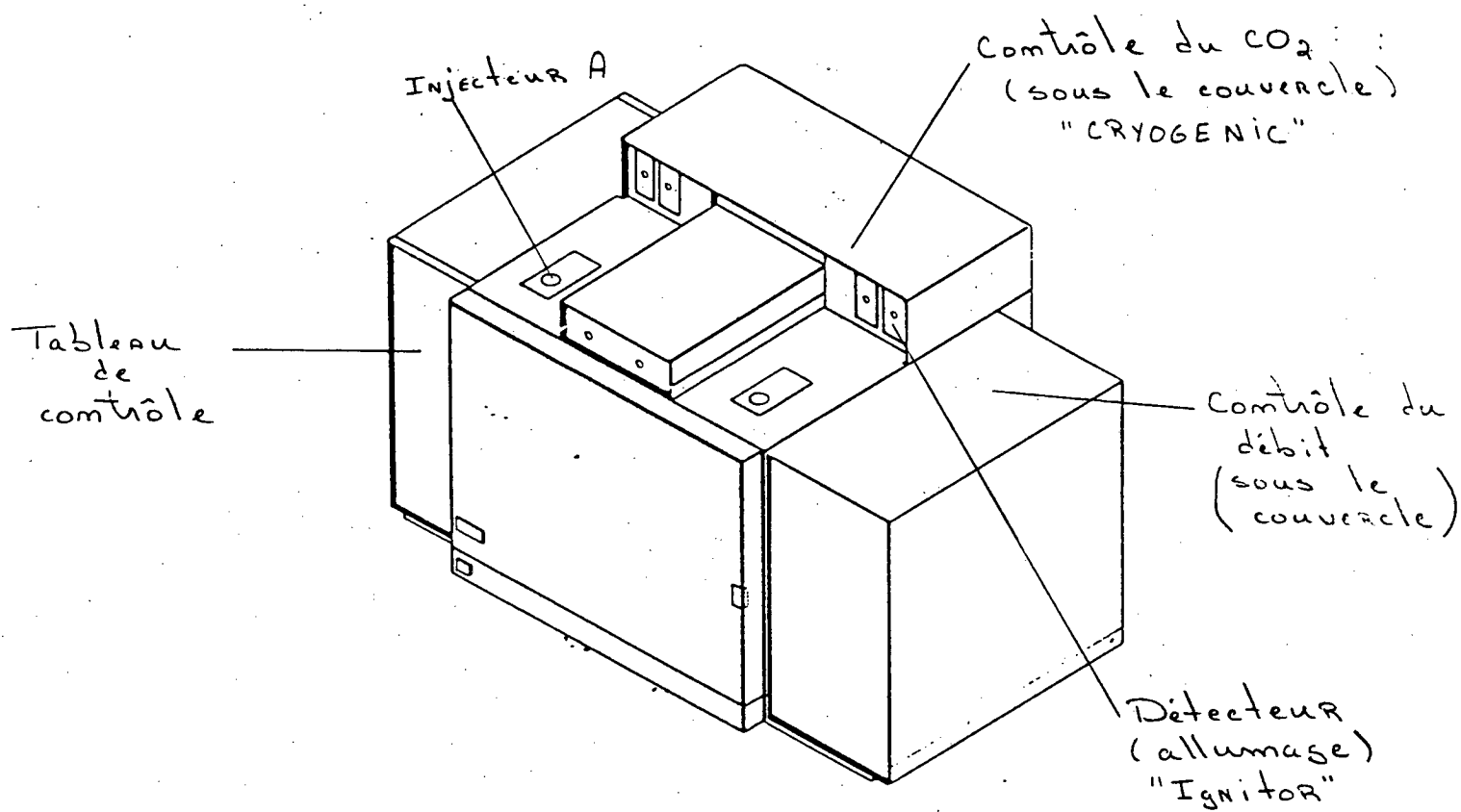
Voici un tableau vous suggérant les quantités à employer pour l'analyse de votre échantillon:

Bouteille	Décane	Diesel ajouté	Inconnu	Pentane	% diesel ajouté
—	$\pm 0,0002 \text{ g}$	$\pm 0,0002 \text{ g}$	$\pm 0,0002 \text{ g}$	$\pm 0,0002 \text{ g}$	—
# 1	0,0500	—	1,0000	1,0000	0%
# 2	0,0500	0,0100	1,0000	0,9900	1%
#3	0,0500	0,0300	1,0000	0,9700	3%
#4	0,0500	0,0500	1,0000	0,9500	5%

Chaque bouteille devra avoir un poids final de $2,0500 \pm 0,0008$. Pour la régression linéaire, n'oubliez pas de prendre le pourcentage réel de diesel ajouté et non celui attendu

— Note —

- 1- Pour le diesel ajouté, prendre CD-026-85 déjà distillé (dans bouteille identifiée).
- 2- Si le temps vous le permet, préparer d'autres standards en plus (ex.: 2% et 4%).
- 3- Pour sauver du temps, préparer les bouteilles pendant l'enregistrement de la ligne de base.



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.

IV-1 LIGNE DE BASE

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

D	L	ENTER			
D	3	5	2	4	ENTER
U	ENTER				

2- Ensuite,

START	M	R	ENTER		
D	3	5	2	4	ENTER
Y	ENTER				
B	ENTER				
ENTER	5 fois.				

- 3- Faire et
- 4- Utiliser le CO₂ pour atteindre 35°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 35°C.

IV-2 ANALYSE DE L'ECHANTILLON

- 1- Entrer,

 ; ,

 4 fois
- 2- Utiliser le CO₂ pour arriver à 35°C
- 3- Le chromatographe se stabilise
- 4- Lorsque prêt, injecter 1 µl de votre préparation.

Note

- a) Il ne doit pas y avoir de bulles d'air dans le 1 µl injecté.
- b) Le temps requis pour le chromatogramme est d'environ 20 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. Entrer 300°C à "Init Temps" et presser sur **ENTER** et

Stat
Inst

. Lorsqu'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 entre chaque injection.
Temps = 300°C.
- 5- Une fois terminé, garder la température de la colonne à 300°C (sur Vista 6000, presser

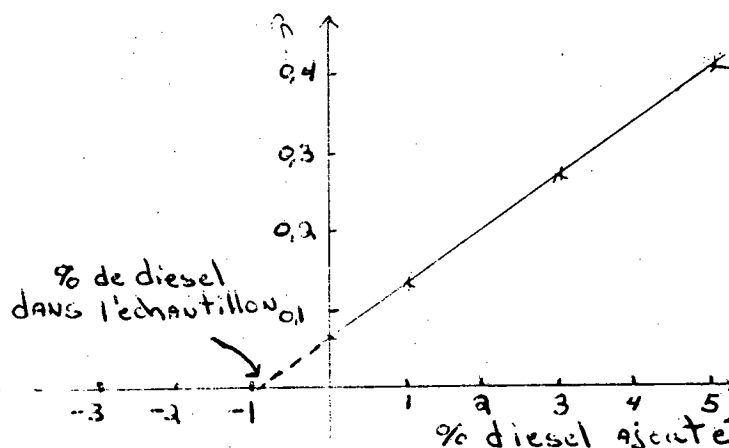
Col
Temp

 une fois et entrer la température.
- 6- Lorsque Vista 6000 est prêt, injecter 1 µl de fréon.
Presser sur **RESET** après une minute.
- 7- Reprendre les opérations 1 à 6 pour chaque bouteille de standard.

V- CALCULS

V-1 MODE DE CALCUL

Avec la méthode de l'addition-standard et dans le cas qui nous occupe, construire le graphique de R en fonction du pourcentage de diesel ajouté:



En extrapolant la droite jusqu'à $R = 0$, nous obtenons le pourcentage de diesel dans l'inconnu. R est le rapport des surfaces diesel/décane:

$$R = \frac{\text{surface (aire) des pics de diesel}}{\text{surface du pic de décane}}$$

On trouve ces valeurs (surface) dans la table des résultats calculés par le CDS-401.

Note

Pour un calcul (% diesel dans l'inconnu) plus précis et plus rapide, prendre le programme de régression linéaire sur Apple II. Voir explications plus loin.

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

RECALC

TITLE: ADDITION-STANDARD

9:16

8 MAR 85

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: U27 1%

METHOD: D3524

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1	PENTANE	21.9059	0.267	-0.003	6593620	BV ?	5.20
2		0.0923	2.250		27774	G ?	
3	DECANE	3.5854	3.651	0.011	1079200	VV ?	5.90
4	DIESEL	0.4687	6.000	0.000	141065	G ?	
5	HUILE	73.9477	14.555	0.005	22258100	G ?	
TOTALS:		100.0000		0.013	30099800		

DETECTED PKS: 16 REJECTED PKS: 0

MULTIPLIER: 1.00000

NOISE: 1.2 OFFSET: -14

ERRORS:

ADC OVERANGE

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

Dans ce tableau, s'occuper de deux résultats: le temps de rétention (TIME) et l'aire des pics (AREA).

Le décane a un temps de rétention aux alentours de 3,60 min.. Le diesel, lui, sera toujours à 6 min. car on regroupe les pics de 4 à 8 min. (zone du diesel) et le CDS-401 indique, pour un "grouping" le temps à la moitié du regroupement.

Exemple de calcul: (voir tableau ci-haut)

$$R = \frac{\text{surface des pics du diesel}}{\text{surface du pic du décane}}$$

$$R = \frac{141065}{1079200} = 0,13$$

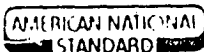
Faire ce calcul pour l'inconnu et chaque bouteille de standard.

PROGRAMME DE REGRESSION LINEAIRE

- 1- Prendre le programme de régression linéaire pour Apple II
- 2- On a: $X = R$
 $y = \%$ (pourcentage diesel ajouté)
- 3- Entrer les données et faire la régression sur tous les points. Le coefficient de corrélation (R^2) devrait être supérieur à 0,995.
- 4- Tapez sur "space bar".
- 5- Entrer H (Calcul de y à partir de x)
- 6- A R, donner la valeur zéro ($R = 0$). Le pourcentage affiché est celui du diesel dans l'inconnu. Prendre le résultat en valeur absolue.

V-2 PRECISION DE LA METHODE

Dans de bonnes conditions, c'est-à-dire temps de rétention stables et précision dans la pesée des produits, la valeur du pourcentage de diesel dans l'inconnu est précise à plus ou moins 0,3 à 0,5%.



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

This Standard is issued under the fixed designation D 3524; 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 covers the determination of diesel fuel as a contaminant in used lubricating oil. The method is limited to SAE 30 oil.

NOTE 1—The method may be applicable to higher viscosity grade oils. However, such oils were not included in the program used to develop the precision statement.

NOTE 2—There is some overlap of the boiling ranges of diesel fuel and SAE 30 engine oils. Moreover, the boiling range of SAE 30 oils from various sources can vary appreciably. As a result, the calibration can be altered by as much as 2 %, in terms of fuel dilution. When testing unknown or mixed brands of used engine oil, it should be realized that the precision of the method may be poorer than the precision obtained when calibrating with a new oil representative of the used oil being tested.

2. Summary of Method

2.1 A mixture of *n*-decane and used lubricating oil is introduced into a gas chromatographic column which separates hydrocarbons in boiling point order. The column temperature is raised at a reproducible rate and the resulting chromatogram is interpreted for diesel fuel dilution.

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*—Either a thermal conductivity or flame ionization detector may be used. The detector must have sufficient sensitivity to detect 1.0 % decane with a peak height of at least 10 % of full scale on the

recorder under the conditions prescribed in this method, and without loss of resolution as defined in 5.2. The detector also 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. Under the conditions described for the method, the drift should not be more than 1 % of full scale per hour.

4.1.2 *Column Temperature Programmer*—The chromatograph must be capable of program temperature operation over a range sufficient to establish a retention time of at least 1 min for the initial peak(s) and to elute the entire sample. The programming rate must be sufficiently reproducible to obtain retention time repeatability of 0.1 min for each component in the calibration mixture (5.4).

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, or provide on-column injection with some means of programming the entire column, including point of sample introduction up to the maximum temperature required. The sample inlet system must be connected to the chromatographic column so as to avoid any cold spots.

NOTE 3—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 commonly 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

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.

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 2 s or less must be used. If a manual method of area measurement, such as a planimeter, is employed, the chart speed must be at least 60 in./h to minimize errors in peak area measurements. This requirement is waived if a ball-and-disc integrator or an electronic integrator is employed.

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 5 (6.2). Since a stable baseline is an essential requirement of this method, matching dual columns are required to compensate for column bleed, which cannot be eliminated completely by conditioning alone.

4.4 Integrator—Means must be provided for determining the accumulated area under the chromatogram. This can be done manually by means of a polar planimeter. Mechanical means, such as the disc integrator, may be used also. However, best precision and automatic operation can be achieved with electronic integration.

4.5 Flow Controllers—Chromatographs using thermal conductivity detectors also must be equipped with constant-flow controllers capable of holding carrier gas flow constant to $\pm 1\%$ over the full operating temperature range.

4.6 Micro Syringe—A micro syringe, usually $10\ \mu\text{l}$, is needed for sample introduction.

NOTE 4—Automatic sampling devices or other sampling means, such as indium encapsulation, may be used, provided the system can be operated at a temperature sufficiently high to vaporize completely hydrocarbons with an atmospheric boiling point of 1000°F , and the sampling system is connected to the chromatographic column so as to avoid any cold spots.

4.7 Vial, 15-ml, screw cap.

5. Reagents and Materials

5.1 Liquid Phase for Columns—See Note 5.

NOTE 5—The following materials have been used successfully as liquid phases:

- Silicone Gum Rubber UC-W98²
- Silicone Gum Rubber GE-SE-30³
- Silicone Gum Rubber OV-1⁴
- Silicone Gum Rubber OV-101⁴

5.2 Solid Support—Usually crushed fire brick or diatomaceous earth. Sieve size and support loading should be such as will give optimum resolution and analysis time. In general, support loadings of 3 to 10 % have been found most satisfactory.

5.3 Carrier Gas—Helium or hydrogen for use with thermal conductivity detectors; or nitrogen, helium, or argon for use with flame ionization detectors.

5.4 Calibration Mixtures—A minimum of three mixtures of diesel fuel and lubricating oil of a similar type to that being analyzed are prepared to cover the range from 0 to 12 weight % diesel fuel, calculated as follows:

$$\text{Diesel fuel, wt \%} = \frac{\text{weight of fuel}}{\text{weight of fuel and oil}} \times 100$$

5.5 n-Decane, 99 % pure.

6. Preparation of Apparatus

6.1 Column Preparation—Any satisfactory method used in the practice of the gas chromatography that will produce a column meeting the requirements of 3.3 may be used. The column must be conditioned at the maximum operating temperature until baseline shift due to column bleeding has been reduced to a minimum.

NOTE 6—The column may be conditioned very rapidly and effectively by the following procedure:

- (1) Disconnect the column from the detector.
- (2) Purge the column thoroughly at ambient temperature with carrier gas.
- (3) Turn off the carrier gas and allow the column to depressurize completely.
- (4) Raise the column temperature to the maximum operating temperature and hold at this temperature for at least 1 h with no flow through the column.
- (5) Cool the column to at least 100°C before turning on carrier gas again.
- (6) Program the column temperature up to the maximum several times with normal carrier gas flow. The column then should be ready for use.

NOTE 7—An alternative method of column conditioning, which has been found effective for columns with an initial loading of 10 % liquid phase, consists of purging the column with carrier gas at the normal flow rate while holding the column at maximum operating temperature for 12 to 16 h.

6.1.1 To test column resolution use Fig. 1 and calculate the resolution, R , from the dis-

² Registered trademark of Union Carbide Corp.

³ Registered trademark of General Electric Co.

⁴ Registered trademark of Ohio Valley Specialty Chemicals Co.

tance between the C_{16} and C_{18} *n*-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 5.

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

NOTE 8—If a flame ionization detector is used, the deposits formed in the detector from combustion of the silicone rubber decomposition products must be removed regularly, since they change the response characteristics of the detector.

7. Preparation of Sample

7.1 Weigh 1.0 ± 0.01 g of decane into a 15-ml vial. Shake the sample in the delivered bottle and add 10.00 ± 0.01 g of sample to the vial. Cap and mix well.

8. Procedure

8.1 Program the column temperature upward to a temperature sufficiently high to elute all the components from the column. Following a rigorously standardized procedure, cool the column down to the starting temperature and, at the exact time set by the schedule, inject a carefully measured volume of sample (1 μ l). Start programming the column temperature upward at a rate that will produce the desired separations as specified in 4.3. Turn on the recorder chart drive and integrator immediately after injecting the sample. Record the peaks at a sensitivity setting that allows the maximum peak height compatible with the method of measurement being used.

NOTE 9—Since complete resolution of sample peaks is not expected, the sensitivity setting should not be changed during the test. If a ball-and-disc integrator or manual means are used for measuring peak areas, the sensitivity setting must be such that the maximum peak of the fuel portion of the chromatograph remains on the scale of the recorder.

9. Calibration

9.1 Run each of the calibration mixtures (5.4) by the procedure described in Sections 7 and 8, injecting approximately the same volume as chosen for the sample. Record the total areas due to decane and to the fuel

portion in each mixture.

NOTE 10—There can be an overlap between the diesel fuel and lube oil peaks. Using a chromatogram of one of the calibration mixtures, select the retention time of the minimum overlap. Use this retention time as the end of the area due to the diesel fuel for all subsequent analyses. See Fig. 2 for a typical chromatogram.

9.2 Determine the ratio, R , for each standard as follows:

$$R = A/B$$

where:

A = total area due to diesel fuel peaks, and

B = area due to *n*-decane.

9.3 Plot a calibration curve relating R to the weight percent of diesel fuel.

10. Calculations

10.1 Record the total areas due to the fuel portion of the sample and the area due to decane as described in 9.1 and determine the ratio, R , as described in 9.2.

10.2 Determine the weight percent of diesel fuel of the samples by relating the R values obtained to the previously determined calibration curve. Report the results to nearest 0.1 %.

11. Precision

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

11.1.1 *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 value only in 1 case in 20: 0.3 wt %.

11.1.2 *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 value only 1 case in 20: 1.6 wt %.

NOTE 11—The above precision is based on the use of electronic integrators to measure areas and may not be indicative when other means of measurement are used.

NOTE 12—This precision statement applies only to SAE 30 oils.

TABLE 1 Typical Operating Conditions

Column length, ft (m)	3 (0.610)
Column outside diameter, in. (mm)	1/8 (3.2)
Liquid phase	Silicone gum rubber OV-101 ^A
Support material	Chromosorb W ^B
Treatment	acid washed, silanized
Mesh size	80/100
Column temperature, initial, °C	70
Column temperature, final, °C	325
Programming rate, °C/min	16
Detector	FID ^C
Detector temperature, °C	350
Injection port temperature, °C	300
Sample size, μ l	1
Flow rate, cm ³ /min	30

^A Registered trademark of Ohio Valley Specialty Chemical Co.

^B Registered trademark of Johns-Manville Products Corp.

^C Flame ionization detector.

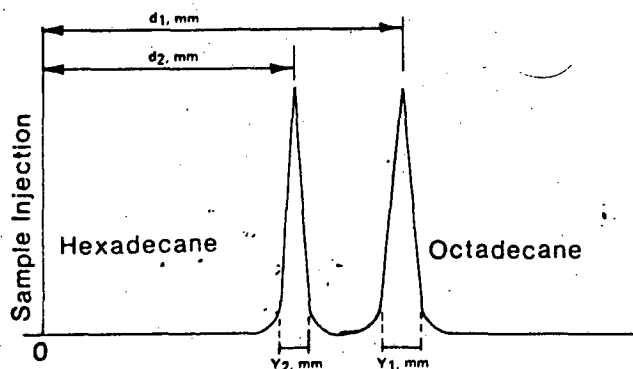


FIG. 1. Column Resolution

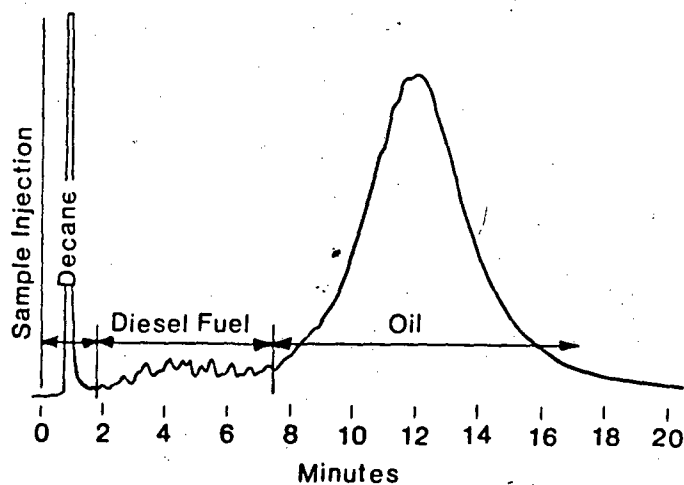


FIG. 2. Typical Chromatogram.

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.

Résolution de la colonne (Méthode et chromatogramme)

SINGLE CHANNEL METHOD: D3524-1

15:47 20 MAR 85

SECTION 1: BASIC

PAGE 1

ANALYSIS PARAMETERS

CHANNEL: 1

CALCULATION: A%

AREA/HT: A

STOP TIME: 20.11

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: C-16;C-18 2% dans iso-octane

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 10.00 0.2

PAGE 6

PLOT ATTEN

INIT PLOT ATTEN: 1024

LINE# TIME PLOT ATTEN

1 2.00 256

SECTION 2: TIME EVENTS

PAGE 1

LINE#	TIME	EVENT	VALUE
1	0.00	PR	55000
2	0.00	SN	2
3	0.00	TX	5.0
4	0.00	WI	4



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

SECTION 3: PEAK TABLE

PAGE 1

STD PK#: 0
 RELATIVE RETEN PK#: 0
 RESOLUTION PK#: 2
 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	0.97	*ISO-B	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
2	8.01	*C-16	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
3	9.25	*C-18	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000

SECTION 4: GC INSTRUMENT CONTROL

PAGE 1

COL TEMP

ISO/INIT COL TEMP: 35
 INIT HOLD TIME: 0.00
 STEP# FINAL TEMP RATE HOLD TIME
 1 325 18.0 4.11

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: 300

INJ B TEMP:

ION TEMP: 350

TCD TEMP:

TCD FIL TEMP:

AUX TEMP:

COL A FLOW: 35

COL B FLOW:

PAGE 4

SECTION 7: POST RUN

PAGE 1

FILE NAME: CR

SAVE INSTRUCTIONS

TYPE: RAW

WHERE TO SAVE: U

TRANSMIT/REPLOT INSTRUCTIONS

TRANSMIT RAW DATA: N

REPLOT 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	-33
2	1.0	-31
3	2.0	-26
4	3.0	-21
5	4.0	-11
6	5.0	-7
7	6.0	11
8	7.0	43
9	8.0	106
10	9.0	174
11	10.0	233
12	11.0	248
13	12.0	331
14	13.0	400
15	14.0	600
16	15.0	1652
17	16.0	3937
18	17.0	6045
19	18.0	5557
20	19.0	4949
21	20.0	4774

036200

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN:1024 ZERO: 5% 1 MIN/TICK

STAT : INJECT

ADC OVR

AT:256

C-16

C-18

AS:0.2

32

0.258
0.258
0.258

1.698

2.910

6.777

7.426

8.611

8.053

9.233

11.070
12.571
13.779

20.152

RECALC
TITLE: TEST COL RESOLUTION

15:22 20 MAR 85

CHANNEL NO: 1 SAMPLE: C-16;C-18 2% METHOD: D3524-1

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1	ISO-8	84.6319	0.973	0.003	17875200	VV	14.25
2	C-16	7.7165	8.053	0.043	1629810	VV	6.70
3	C-18	7.6516	9.233	-0.017	1616110	VV	6.95

TOTALS: 100.0000 0.029 21121100

DETECTED PKS: 27 REJECTED PKS: 24

MULTIPLIER: 1.00000

RESOLUTION: 6.10

NOISE: 1.2 OFFSET: -1

ERRORS:
ADC OVERANGE

SINGLE CHANNEL METHOD: D3524

14:27 13 MAR 85

SECTION 1: BASIC

PAGE 1

ANALYSIS PARAMETERS

CHANNEL: 1

CALCULATION: A%

AREA/HT: A

STOP TIME: 20.11

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: STD X %

DIVISOR: 1.000000

AMT STD: 1.000000

MLTPLR: 1.000000

PAGE 3

REPORT INSTRUCTIONS

WHERE TO REPORT: L

COPIES: 1

TITLE: ADDITION-STANDARD

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: 1024

LINE# TIME PLOT ATTEN

1	2.00	256
2	3.90	128
3	10.00	256

SECTION 2: TIME EVENTS

PAGE 1

LINE#	TIME	EVENT	VALUE
1	0.00	PR	100
2	0.00	SN	2
3	0.00	T%	0.0
4	0.00	WI	4
5	0.00	SB	2
6	1.00	GR	3.50
7	4.00	GR	8.00
8	5.00	SB	10
9	9.00	GR	20.11



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	CR#	MUCT LO	MUCT HI
1	0.27	*PENTANE	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
2	3.64	*DECANE	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
3	14.55	*HUILE	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000
4	6.00	*Diesel	0.000000	1.000000			0.000000	0.000000

SECTION 4: GC INSTRUMENT CONTROL

PAGE 1

COL TEMP

ISO/INIT COL TEMP: 35
 INIT HOLD TIME: 0.00
 STEP# FINAL TEMP RATE HOLD TIME
 1 325 18.0 4.11

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: 300

INJ B TEMP: 0

ION TEMP: 350

TCD TEMP: 0

TCD FIL TEMP: 0

AUX TEMP: 0

COL A FLOW: 35

COL B FLOW: 0

PAGE 4

SECTION 7: POST RUN

PAGE 1

FILE NAME: D3524

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

06



varian / sunnyvale, calif. p/n 03

906362-00

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:20"X.125"O.D.;10% UCU-982
2	COL:CHROMO PAIW 80/100
3	DETECTEUR:FID;GAZ:AIR & HYDROGENE
4	GAZ VECTEUR:HELIUM; DEBIT:35 ML/MIN
5	VOLUME INJECTION:1 MICRO-LITRE

ANNEXE ; D

Exemple de chromatogramme
Méthode D3524

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 1024 ZERO: 5% 1 MIN/TICK

Pentane

0.267

1.073
1.340
1.871

AT: 256

3.282

DECANE
AT: 128

3.651

4.681
4.955
5.441

6.202

7.496

AT: 256

Huile

11.614
11.999
12.409

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

RECALC
TITLE: ADDITION-STANDARD

9:16 8 MAR 85

CHANNEL NO: 1

SAMPLE: U27 1%

METHOD: D3524

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1	PENTANE	21.7316	0.267	-0.003	6595510	BV	5.20
2		0.1611	2.250		48900	G	?
3	DECANE	3.6143	3.651	0.011	1096920	VV	5.90
4		0.7323	6.000		222250	G	?
5	HUILE	73.7607	14.555	0.005	22386300	G	?
TOTALS:		100.0000		0.013	30349900		

DETECTED PKS: 16 REJECTED PKS: 0

MULTIPLIER: 1.00000

NOISE: 1.2 OFFSET: -14

ERRORS:
ADC OVERANGE

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 1024 ZERO: 5% 1 MIN/TICK

Annexe E

STAT : INJECT
ADC OVR

1.081
1.352
1.868

AT: 256

3.267

AT: 128

3.660

4.609

5.467

5.909

6.254

7.508

8.122

9.312

9.855

AT: 256

11.620

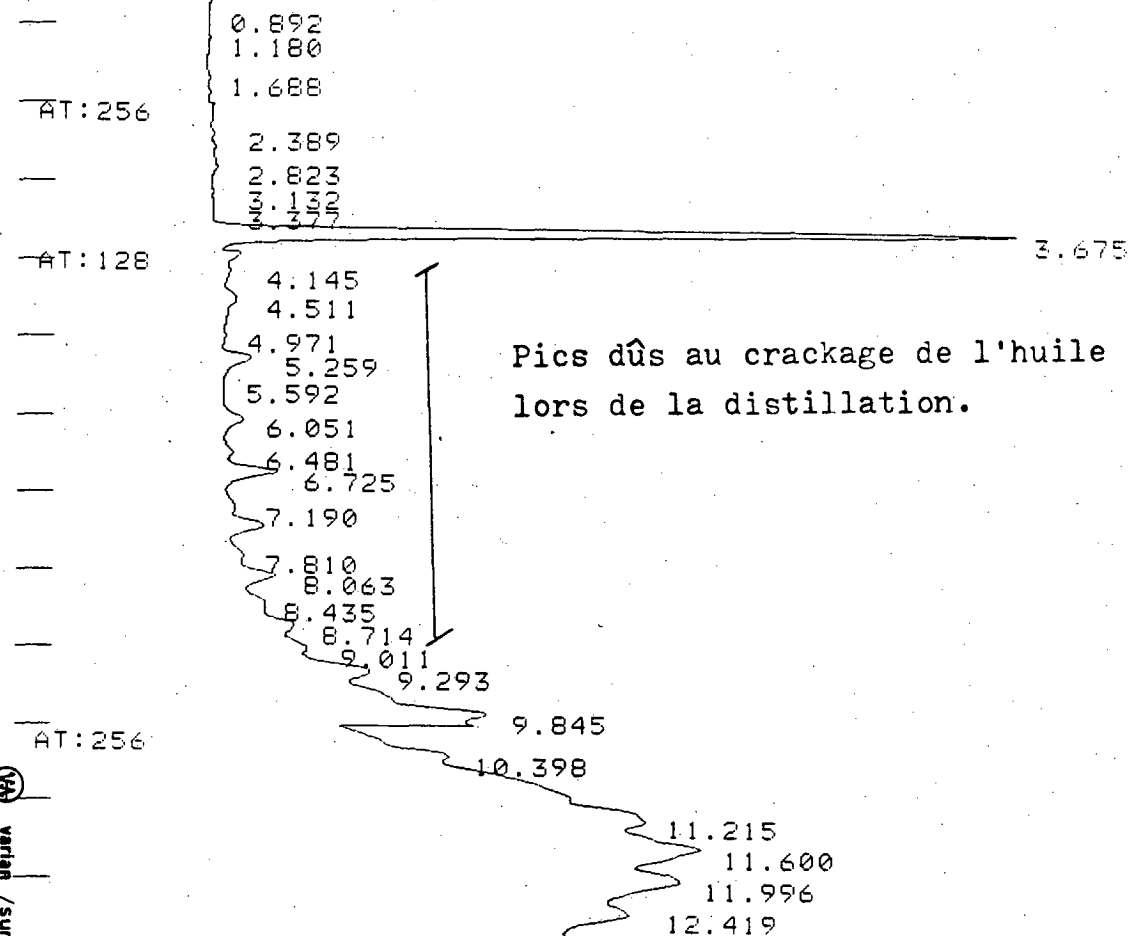
12.013

12.415

Chromatogramme de l'huile usagée U-27
non-distillée et sans diesel ajouté.

CHART SPEED 1.0 CM/MIN
ATTEN: 1024 ZERO: 5% 1 MIN/TICK

STAT: INJECT
ADC OVR



Chromatogramme de l'huile usagée U-27
distillée et sans diesel ajouté.

STAT: RESET
COL: 300

MINISTÈRE DES TRANSPORTS



QTR A 104 462