

ASTM Method D7593을 이용한 사용 중인 엔진 오일의 디젤 연료 희석에 대한 가스 크로마토그래피 분석

저자

Kelly Beard and James
McCurry
Agilent Technologies, Inc.

개요

사용 중인 엔진 오일의 디젤 연료 희석 비율 측정을 위해 Agilent 7890 시리즈 가스 크로마토그래피를 사용하였습니다. GC는 각 시료 분석 사이에 컬럼 잔류 오일 매질 제거를 위해 컬럼 후 백플러시 Capillary Flow Technologies(CFT) 장치로 구성하였습니다. 검량은 시중에 준비된 표준물질을 사용하여 ASTM 요건을 충족 또는 초과하였습니다. 백플러시 기술은 오일 매질을 완전히 제거하여 4분의 분석 시간 및 탁월한 시스템 견고성을 제공했습니다. 500회 이상 실행으로 <2% RSD 정밀도를 입증하였습니다.

서론

윤활유의 디젤 연료 오염은 임박한 엔진 고장 또는 유지보수의 필요성을 알려주는 중요한 지표입니다. 디젤 엔진 제조사 및 서비스 시설은 사용 중인 엔진 오일의 디젤 함량을 정기적으로 모니터링하여 유지보수 일정을 최적화합니다. 심각한 엔진 고장 방지를 위해 측정을 위한 빠르고 강력한 분석법이 필요합니다. ASTM 분석법 D7593은 이러한 오일에서 발견되는 디젤 연료의 신속한 정량을 위해 캐필러리 가스 크로마토그래피(GC)를 사용합니다. 이 분석법은 시료 전처리가 필요하지 않으며, 4분 내에 결과를 제공할 수 있습니다.

기기 구성 및 운용 조건

7890 시리즈 가스 크로마토그래피는 ASTM D7593의 실행을 위해 구성하였습니다. 표 1은 세부 사항입니다.

Agilent 7650 ALS에는 시린지 세척으로 carbon disulfide를 포함한 세척 바이알을 장착하였습니다. 보충 가스를 사용하는 Capillary Flow Technology(CFT) 2-way splitter는 본 분석의 백플러시 장치로 사용하였습니다. 보조 전자적 압력 제어(EPC) 모듈은 백플러시 작동 제어를 위해 컬럼 중간 압력 소스를 제공하였습니다.

표 2는 오일 시료의 디젤 분석에 대한 운용 조건입니다.

D7593 분석법은 가벼운 연료 성분 검출 후, 분석 컬럼의 중유를 신속하게 제거하여 분석 속도를 향상합니다. 이러한 기술을 '백플러시'라 합니다. 이 구성은 엔진 오일의 디젤 분리를 위해 높은 컬럼 주입구 압력(45psig)과 낮은 보조 EPC 압력(27psig)을 이용하여 전방 컬럼 유속을 3.5mL/분으로 유지합니다. 디젤 연료 성분 용리 후, 컬럼 주입구 압력은 자동으로 2psig로 낮아지는 동시에 보조 EPC 압력은 80psig로 상승했습니다. 이것으로 컬럼 흐름은 역전되어 분할 주입구 배출구로 중유 성분을 제거하였습니다. 그림 1은 이 과정을 보여줍니다.

표 1. ASTM D7593으로 구성된 GC

파라미터	값
자동 시료 주입기	Agilent 7650 ALS
Syringe	자동 시료 주입기 시린지 0.5µL(p/n G4513-80229)
주입구	분할/비분할
주입구 라이너	Low pressure drop, Ultra Inert with glass wool(p/n 5190-2295)
분석 컬럼	DB-1, 15m×0.25mm, 0.25µm(p/n 122-1012)
백플러시 장치	보충 가스를 사용하는 2-way splitter(p/n G3180B)
저항체	Deactivated fused silica, 0.43m × 0.1mm id(p/n 160-2635-5)
검출기	불꽃 이온화 검출기(FID)

표 2. ASTM D7593 운용 조건

ALS 설정값	
시료 주입 부피	0.1µL
주입 전 용매 세척	5 × 0.25µL carbon disulfide
주입 전 시료 세척	없음
시료 펌핑	5
주입 후 용매 세척	5 × 0.25µL carbon disulfide
주입구 설정값	
모드	분할, 100mL/분, 분할 유속
온도	350°C
분석 컬럼 설정값	
운반 가스	헬륨
초기 압력(유속)	45psig(3.5mL/분)
백플러시 시간	1.45분
백플러시 압력(유속)	2psig(-17mL/분)
백플러시 설정값	
보조 EPC 운반 가스	헬륨
초기 보조 EPC 압력	27psig
백플러시 시간	1.45분
백플러시 압력	80psig
컬럼 오븐 설정값	
온도	225°C
유지 시간	3.5분
FID 설정값	
온도	350°C
수소 유속	30mL/분
공기 유속	400mL/분
보충 유속	30mL/분으로 N ₂

백플러시 시간은 실험으로 결정하였습니다. 각각 10mg/L의 dodecane(C₁₂) 및 eicosane(C₂₀)을 포함한 carbon disulfide 표준물질을 백플러시 시간 표준물질로 준비하였습니다. 이 용액은 표 2에 명시한 운용 조건의 GC 시스템에 주입하였고, 백플러시 없이 주입구와 보조 EPC 압력을 각각 45psig와 27psig로 일정하게 유지하였습니다. Eicosane 피크의 거의 완전한 용리는 시료의 디젤 성분과 엔진 오일의 머무름 시간 경계를 표시하였습니다. 그림 2는 이 경우, 백플러시 시간이 1.45분으로 결정되었음을 보여줍니다. 컬럼 및 유동 경로 규격의 작은 차이에도 모든 시스템의 백플러시 시간은 다시 결정해야 합니다. 또한, 시간은 실험실 QA/QC 프로그램의 일부로 정기적으로 점검하여야 합니다.

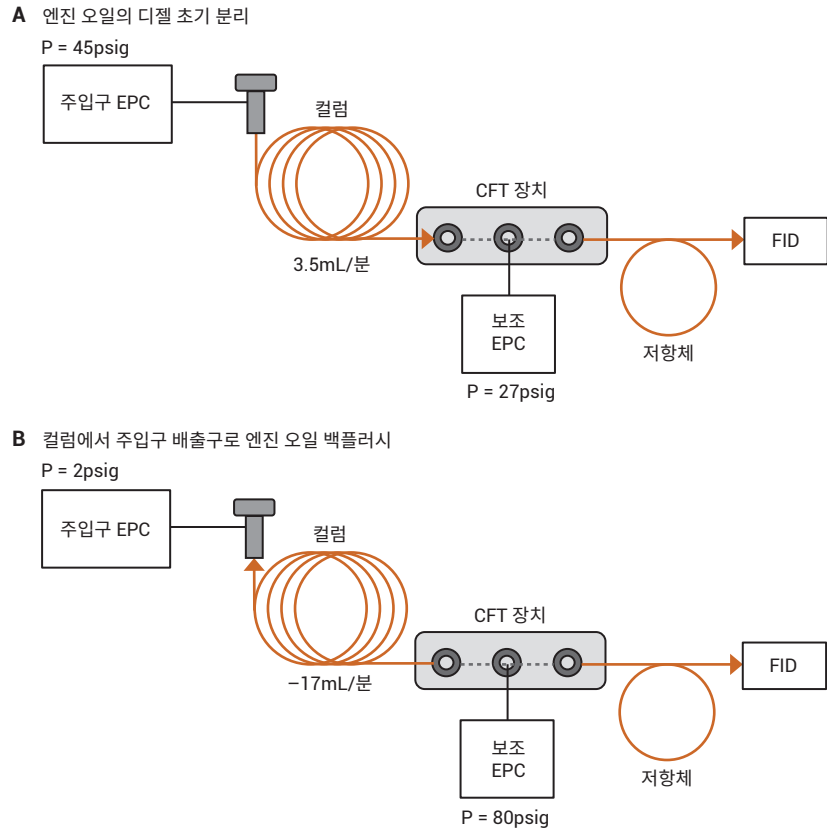


그림 1. 컬럼 후 백플러시로 사용한 Capillary Flow Technologies(CFT) 구성

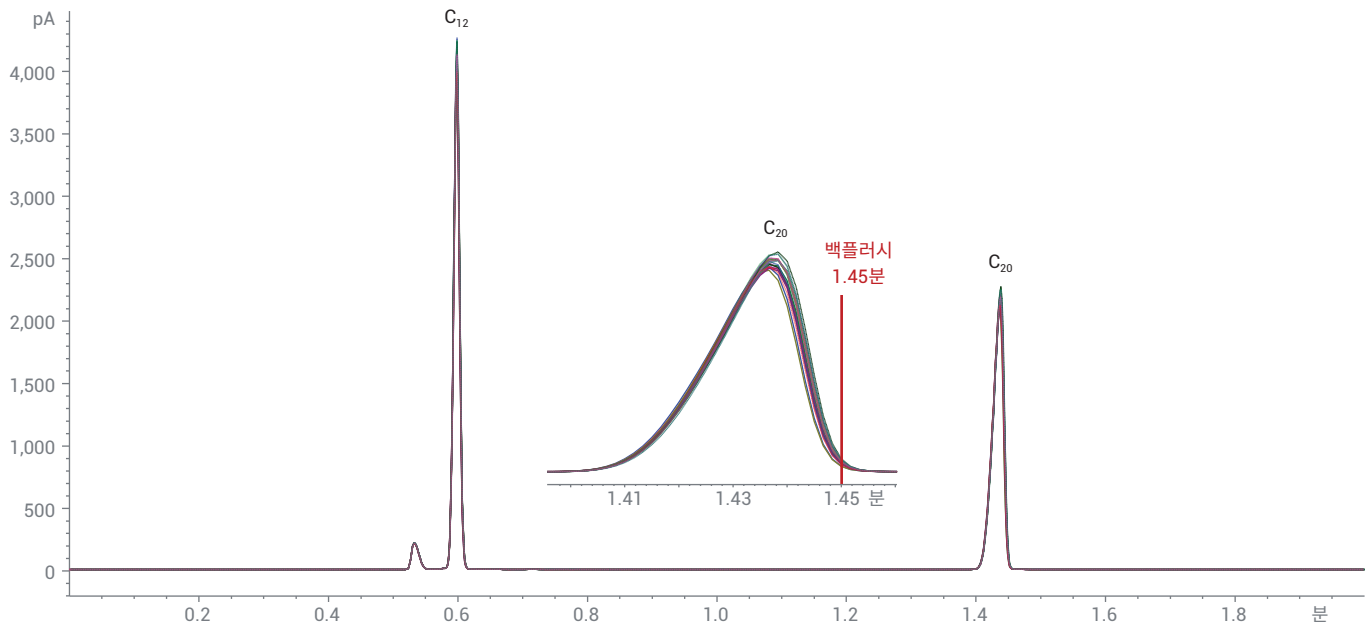


그림 2. 백플러시 시간(timing) 혼합물 10회 주입. C₂₀이 거의 완전히 용리하는 1.45분을 백플러시 시간으로 사용하였습니다.

기기 검량

검량 표준물질은 LGC, LGC Standards USA, 276 Abby Road, Manchester, NH 03103, USA에서 구입하였습니다. 세 종류의 표준물질 혼합물은 75센티스토크 (cSt) 베이스 오일에 2%(w/w), 5%(w/w) 및 10%(w/w)의 노화 디젤 연료를 포함하였습니다. 또한, 디젤을 포함하지 않은 베이스 오일 시료를 0% 바탕 표준물질로 사용하였습니다. 7890 GC 시스템으로 표 2의 운용 파라미터를 사용하여 모두 4개의 표준물질을 반복 실행하였습니다.

시료 분석

디젤 엔진 서비스 시설에서 5종류의 사용 중인 엔진 오일 시료를 얻었습니다. 각각의 시료는 서로 다른 양의 디젤 연료 오염물을 포함하였습니다. 이 시료들은 평균% 디젤 함량 및 반복성 평가 결정을 위해 각각 10회 분석하였습니다. 기기 바탕 시료는 백플러시 효과 평가를 위해 결합한 검량 및 시료 분석 전후에 실행하였습니다. 이 바탕 시료는 표 2의 동일한 GC 조건으로 실행하였으며,

컬럼 백플러시 대신 오븐 온도를 350°C로 몇 분동안 프로그래밍하여 모든 잔류 고비점 잔류 매질 화합물의 용리를 관찰하였습니다.

결과 및 토의

그림 3은 검량 표준물질 4종으로 얻은 크로마토그램입니다. 디젤 연료 반응은

FID 반응 시작, 0.5분부터 백플러시 시간, 1.45분까지의 피크 면적 합산으로 얻었습니다. 이러한 각 표준물질의 피크 반응으로 그림 4와 같은 선형 검량 곡선을 작성하였습니다.

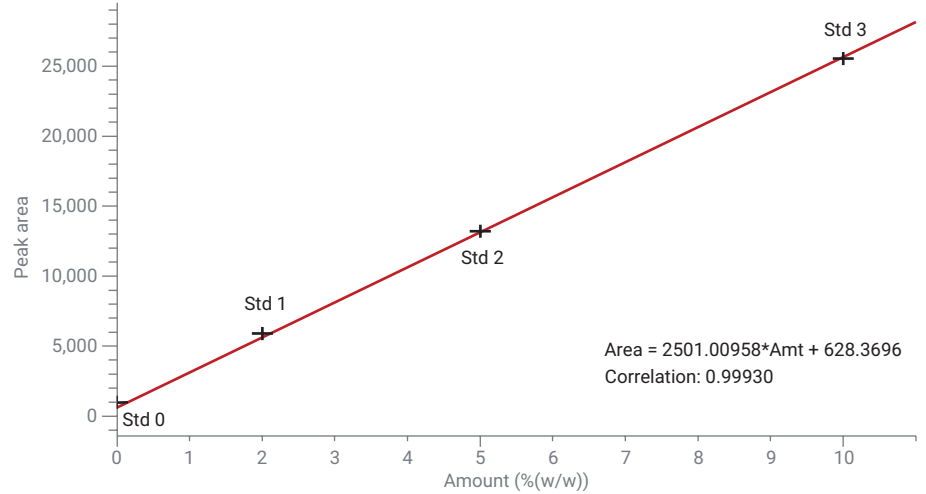


그림 4. 0%(w/w)~10%(w/w) 엔진 오일의 디젤 연료에 대한 선형 회귀 검량선

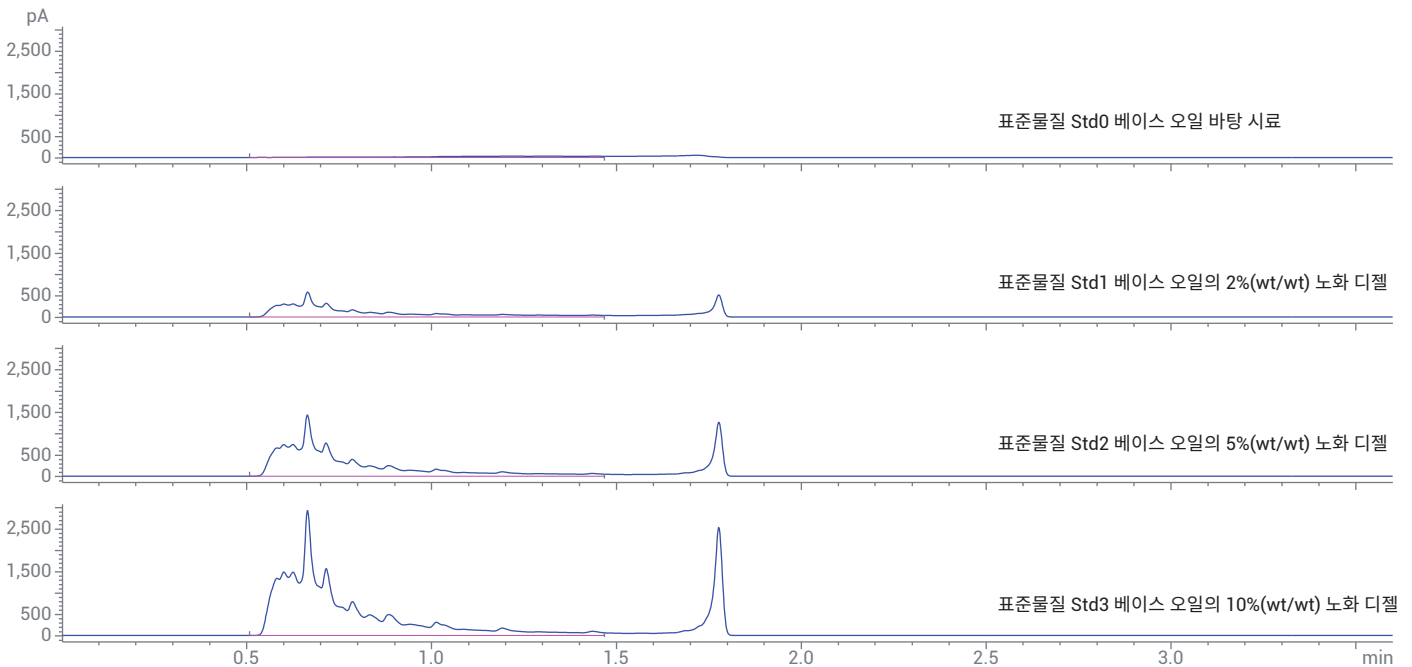


그림 3. 75cSt 베이스 오일로 준비한 4종류 검량 표준물질의 크로마토그램. 표준물질 0은 노화 디젤 연료를 포함하지 않은 오일 바탕 시료입니다.

그림 5는 5종류의 사용 중인 오일 시료 분석으로 얻은 크로마토그램입니다. 각 시료 분석의 디젤 연료 반응은 검량 표준물질과 동일한 방법으로 측정하였습니다. 그런 다음, 선형 회귀 곡선을 사용하여 디젤 연료 함량을 계산했습니다. 표 3은 각 시료를 10회 분석하여 얻은 결과입니다. 전체 평균 RSD가 1.09%인 각 시료 세트의 고정밀도를 계산했습니다.

10일 동안 2%(w/w) 검량 시료의 500회 분석으로 장기 정밀도 및 시스템 견고성을 평가했습니다. 그림 6은 총 500회 분석으로 계산한 디젤 함량입니다. 평균 회수율은 디젤의 1.99%(w/w)였으며 RSD는 1.35%였습니다.

그림 7은 분석 컬럼의 잔류 오일 매질을 제거하는 백플러시 기술의 효과를 보여줍니다. 사전 실행한 크로마토그래피 베이스라인은 사용 중인 엔진 오일의 50회 주입과 2%(w/w) 검량 표준물질의 500회 주입 후 얻은 사후 실행 베이스라인과 거의 동일했습니다. 이 결과는 GC 컬럼의 오일을 완전히 제거하였음을 나타냅니다.

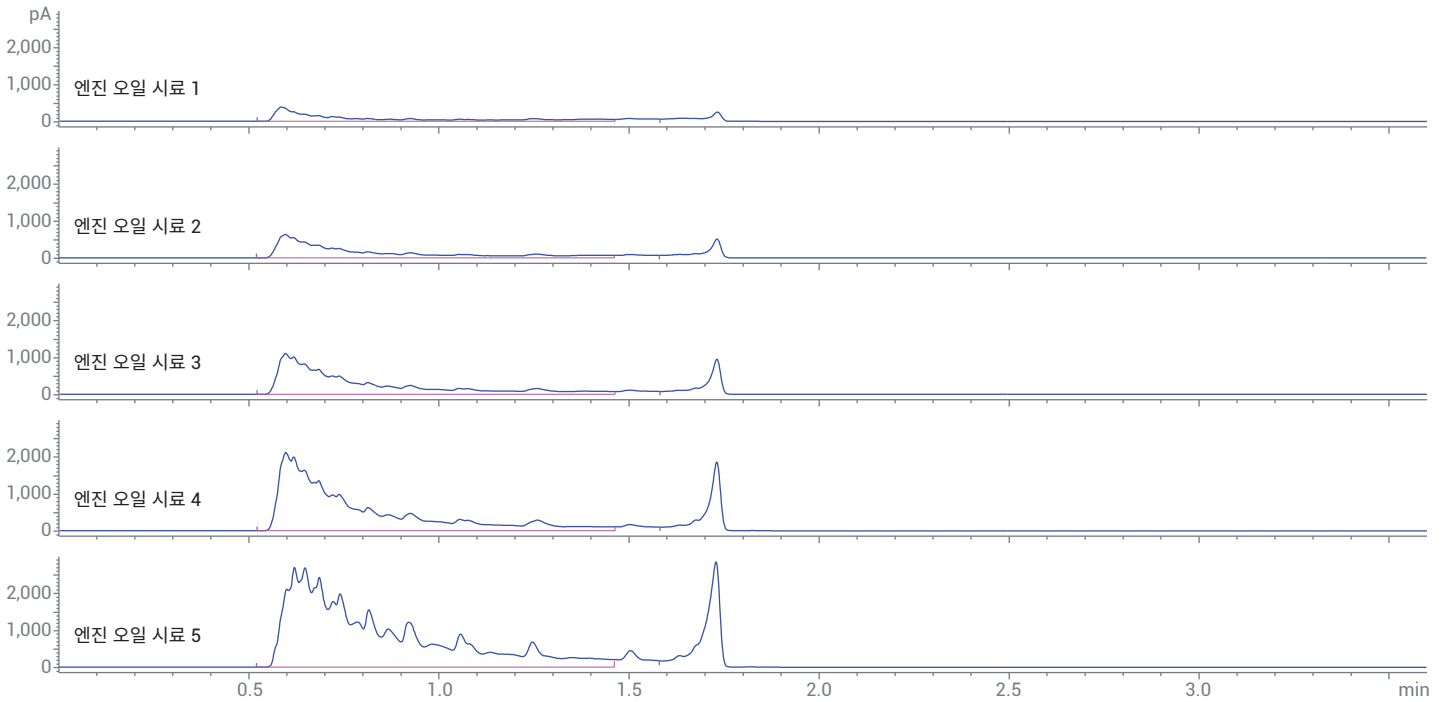


그림 5. 5종류 사용 중인 엔진 오일 시료의 디젤 함량 분석. 각 시료에서 디젤 연료 탄화수소는 0.5~1.45분에 용리하였습니다.

표 3. 사용 중인 엔진 오일의 디젤 연료 함량(% w/w)

실행	시료 1	시료 2	시료 3	시료 4	시료 5
1	3.1	5.7	10.1	18.9	33.7
2	3.1	5.6	10.1	18.7	34.0
3	3.2	5.8	10.2	18.9	33.7
4	3.2	5.7	10.2	19.0	33.6
5	3.1	5.8	10.1	18.8	33.5
6	3.1	5.8	10.1	18.9	34.5
7	3.2	5.8	10.2	19.2	34.5
8	3.2	5.7	10.2	18.9	34.4
9	3.2	5.7	10.1	19.3	34.2
10	3.1	5.6	10.0	19.1	33.8
평균	3.1	5.7	10.1	19.0	34.0
표준 편차	0.046	0.075	0.065	0.180	0.377
RSD	1.45%	1.32%	0.64%	0.95%	1.11%

결론

- 7890 시리즈 가스 크로마토그래피는 ASTM 분석법 D7593에 따른 사용 중인 엔진 오일의 디젤 연료 오염 측정에 효과적이고 신뢰할 수 있는 플랫폼으로 확인되었습니다. 각 시료 분석 사이에 분석 컬럼의 중유 성분을 쉽고 믿을 수 있게 제거하는 CFT 백플러시 장치를 GC에 장착하였습니다.
- 기기 검량은 베이스 오일 매질의 노화 디젤 연료를 포함한 시중에서 준비한 4종의 표준물질을 사용하여 수행했습니다. 그 결과, 선형 회귀 상관관계수(R²)는 0.999로, ASTM D7593 요건 0.993을 초과했습니다.
- 사용 중인 오일 시료 5종을 각각 10회 분석하였습니다. 이 시료들은 3.1% (w/w)~34.0%(w/w)의 디젤 오염을 포함하는 것으로 확인되었습니다. 그 결과는 RSD가 0.64%~1.34%인 각 시료의 매우 우수한 정밀도를 나타냅니다. 전체 평균 정밀도는 1.09% RSD였습니다.
- 10일 동안, 2%(w/w) 검량 표준물질의 500회 주입으로 탁월한 장기 정밀도 및 시스템 견고성을 입증하였습니다. 디젤 연료의 전체 평균 회수율은 1.99%(w/w)로 정밀도는 1.35% RSD였습니다.

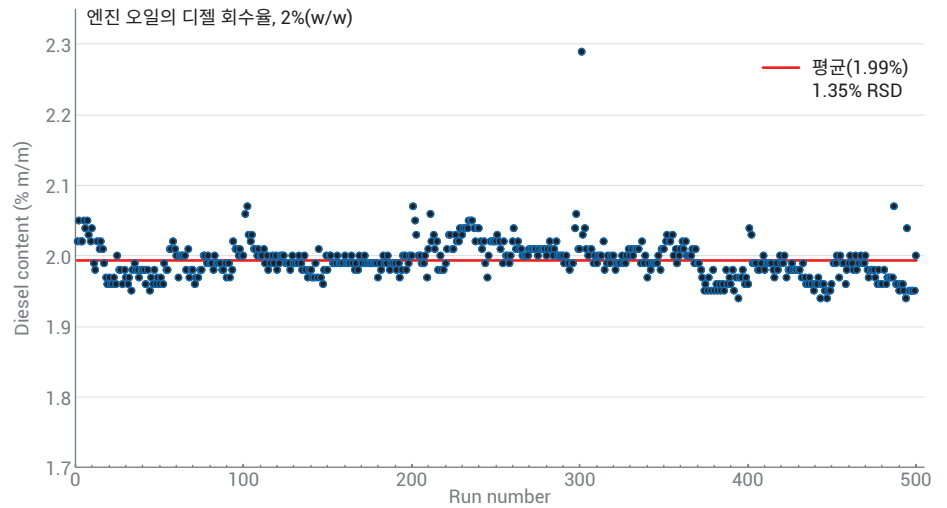


그림 6. 2%(w/w) 디젤 표준물질의 500회 실행

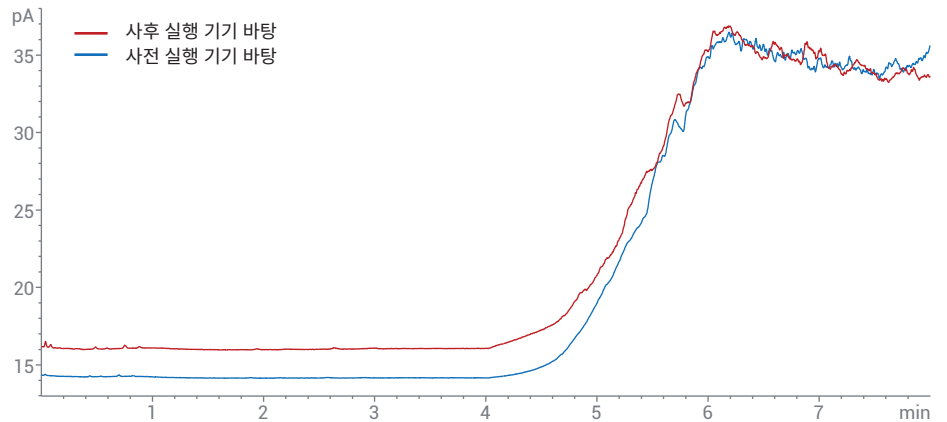


그림 7. 사용 중인 엔진 오일 50회 분석 전(파란 선)과 후(붉은 선)의 크로마토그래피 베이스라인 비교. 이것은 분석 컬럼의 모든 잔류 오일 매질을 제거하는 백플러시 기술의 효과를 보여줍니다.

- 백플러시 과정의 효과는 표준물질 및 시료 분석 전후의 기기 바탕 베이스라인을 비교하여 입증하였습니다. 이 베이스라인은 거의 동일하였으며, 각 분석 후 모든 중유 성분을 완전히 제거하였음을 나타냅니다.

참고 문헌

- ASTM D7593-14, Standard Test Method for Determination of Fuel Dilution for In-Service Engine Oils by Gas Chromatography, *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
2018년 4월 23일, 한국에서 인쇄
5991-9278KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국에질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr

 **Agilent**
Trusted Answers