

## Agilent 8890 ガスクロマトグラフによる 高温疑似蒸留の性能

### 著者

James D. McCurry, Ph.D.  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

ASTM メソッド D6352 に従って、Agilent 8890 ガスクロマトグラフを高温疑似蒸留の実行用に構成しました。ASTM 5010 標準物質による性能確認の後のキャリブレーションは  $n\text{-C}_{12}$  ~  $n\text{-C}_{102}$  でした。5010 標準物質を 10 回連続して分析した結果、高いシステム精度が見られました。また、システムを最大  $n\text{-C}_{102}$  でキャリブレーションできるため、最終沸点の測定性能が向上しました。8890 システムで真空軽油サンプルを使用すると、繰り返し分析で D6352 の再現性要件を容易に満たすことができました。

## はじめに

高温疑似蒸留 (SIMDIS) は、中/重質石油留分の沸点分布を解析するためのガスクロマトグラフ技術です。ASTM メソッド D6352 は、初期沸点が 174 °C、最終沸点が 700 °C<sup>1</sup> の留分を対象としています。このメソッドで正しく精密な結果を得るには、いくつか難しい操作があります。まずオープン温度は、35 °C/min と比較的高速で 50 °C から 400 °C になるように一貫してプログラムする必要があります。同時に、分析全体のカラム流量を 18 mL/min で一定に保つ必要があります。このメソッドに必要な高いリテンションタイム精度を得るには、毎回の分析でこれらの条件を維持することが重要です。もう一つの課題は、 $n-C_{12}$  ~  $n-C_{90}$  の炭化水素を分析カラムに注入する際に、注入口のディスクリミネーションをなくすことです。 $n-C_{100}$  に近い炭化水素を分離および検出し、沸点範囲全体の収率温度計算を改善できることが理想的です。このアプリケーションノートでは、ASTM メソッド D6352 を用いた場合の 8890 GC の性能について説明します。

## 機器の構成と使用条件

8890 GC は表 1 のとおり、ASTM D6352 に従って構成しました。オープン操作温度の上限 (400 °C) に耐えるには、金属キャピラリカラムの使用が必要です。表 2 の使用条件は、ASTM メソッドで公開されている条件に準拠しています。

## 標準とサンプル前処理

沸点キャリブレーション標準溶液は、約 63 mg の Polywax 655 (p/n 5188-5317)、63 mg の Agilent 沸点キャリブレーション混合標準 #2 (p/n 5080-8768)、3 mg の  $n$ -テトラテトラコンタン ( $n-C_{44}$ ) を 10 mL の二硫化炭素に溶かして調製しました。この溶液には、 $n-C_{12}$  ~  $n-C_{90}$  の炭化水素が含まれます。少量の  $n-C_{44}$  を添加して、ピークを割り当てやすくしました。

表 1. ASTM D6352 用に構成した 8890 GC

パラメータ	設定値
シリンジ	5 $\mu$ L (p/n G4513-80206)
注入口	クールオンカラム (COC)
キャピラリカラム	DB-HT-SIMDIS、5 m $\times$ 0.53 mm、0.1 $\mu$ m (p/n 145-1009)
検出器	水素炎イオン化検出器 (FID)

表 2. ASTM D6352 の使用条件

COC 注入口	
モード	オープントラック
初期ホールド時間	0.1 分
昇温速度	35 °C/min
最終温度	400 °C
カラム	
流量	ヘリウム、18 mL/min の定流量
初期温度	50 °C
初期ホールド時間	0.1 分
昇温速度	35 °C/min
最終温度	400 °C
FID	
温度	450 °C
水素流量	32 mL/min
空気流量	400 mL/min
メークアップガス流量	N <sub>2</sub> (24 mL/min)

63 mg の標準物質 5010 を 5 mL の二硫化炭素に溶かして、性能試験サンプルを調製しました。真空軽油サンプル約 63 mg を 5 mL の二硫化炭素に溶かして、繰り返し分析用に準備しました。性能試験サンプルを 10 回分析して、システム性能の精度を評価しました。各真空軽油を 8890 GC を用いて繰り返し分析し、再現性を測定しました。

## 結果と考察

図 1 に D6352 のキャリブレーション結果を示します。 $n$ - $C_{90}$  の検出で見られるように、ASTM メソッドでは最大 700 °C のキャリブレーションが必要です。ただし重質石油留分の沸点範囲結果は、炭素数の多いパラフィンの分解能および検出でも改善できます。図 1 内のクロマトグラムは、8890 GC で達成した、 $C_{90}$  を超える通常のパラフィンのキャリブレーション性能を示しています。

サンプル分析の前に、5010 標準物質を用いてシステム性能を確認しました。5010 標準物質を 10 回注入し、それぞれの結果を ASTM メソッドで公開されている認証値と比較しました。図 2 に 5010 標準物質の 10 回の注入の重ね表示を示します。また図 3 に Agilent SimDis ソフトウェアで生成した一般的なエンジニアリング結果レポートを示します。8890 GC で 10 回分析した結果、高いリテンションタイム精度が見られました。

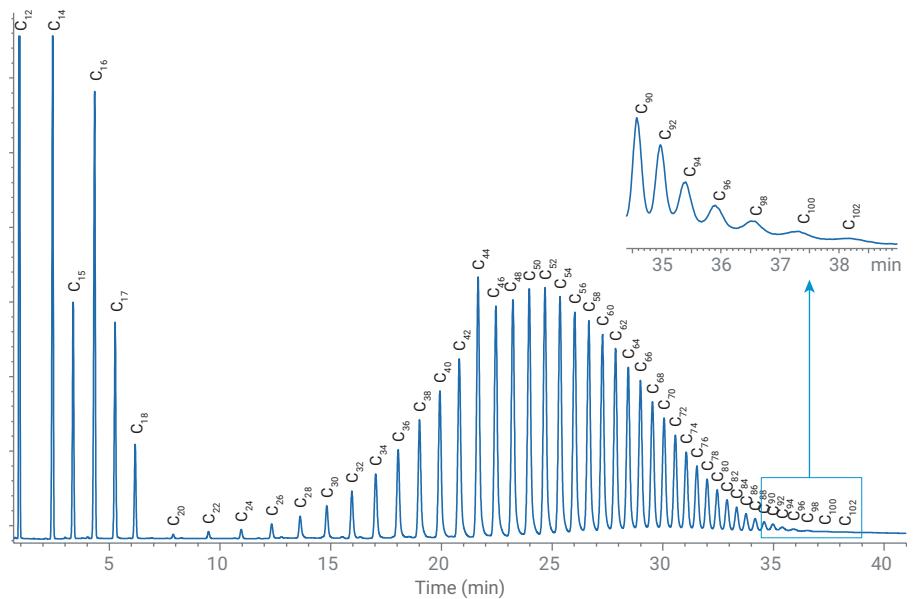


図 1.  $n$ - $C_{12}$  ~  $n$ - $C_{102}$  のパラフィンの溶出を示す D6352 キャリブレーション。中の図は  $n$ - $C_{90}$  より大きい値のパラフィンの検出の詳細を示します。

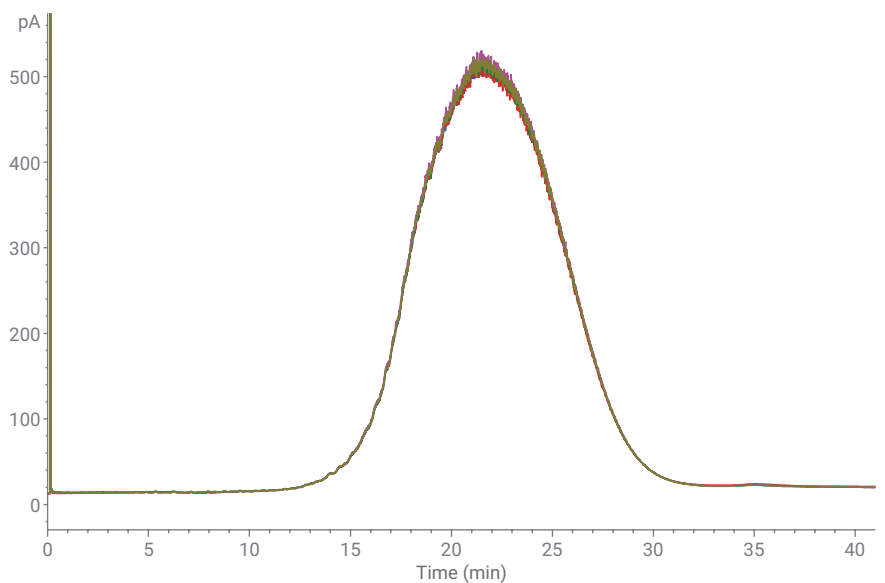


図 2. 5010 標準物質の 10 回の分析の重ね表示

表 3 に 5010 標準物質の分析結果と、精度および ASTM 要件への準拠を示します。図 1 のとおり、10 回の分析において各収率 (% オフ) で計算した温度の精度は非常に高く、高いリテンションタイム精度をそのまま反映する結果となりました。また、各収率の温度と ASTM 認証値の適合性が高く、温度差も許容範囲内に十分収まっています。また、最終沸点カット (final boiling point: FBP) の温度計算の結果も優れていました。許容温度差は 18 °C であるのに対し、表 3 のデータの平均温度差はわずか 4 °C です。この結果から、炭素数が C<sub>100</sub> を超える通常のパラフィンを、8890 で分離および検出できることがわかります。

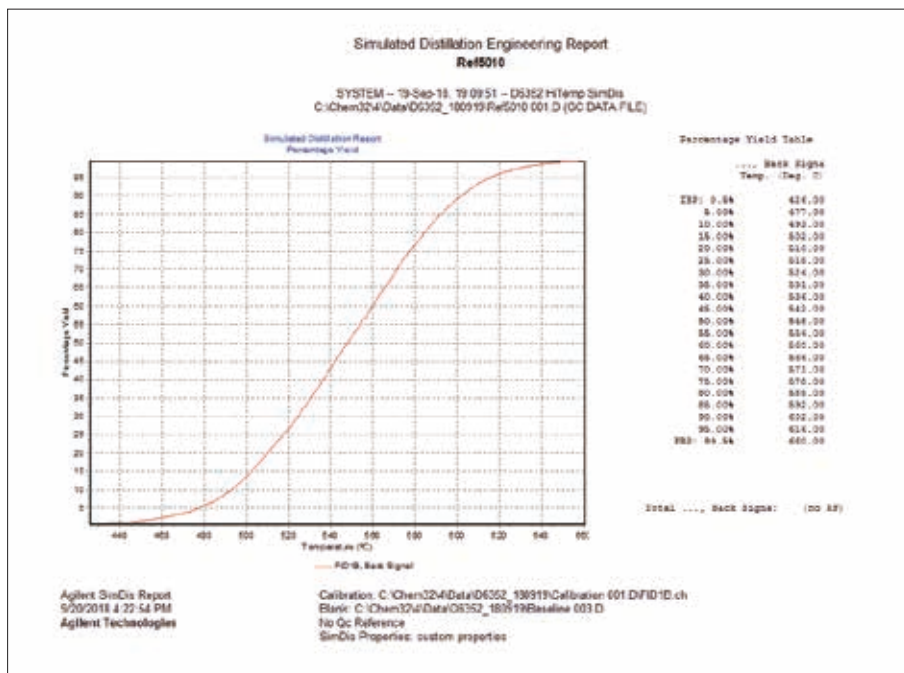


図 3. 5010 標準物質の分析のエンジニアリングレポート。沸点の収率曲線と、各収率で計算した温度を示します。

表 3. 5010 標準物質と ASTM 仕様の比較

% オフ	ASTM 値		観察値*		
	温度 (°C)	許容温度差 (°C)	平均温度(°C)	標準偏差(°C)	平均温度差 (°C)
IBP (0.5)	428	9	427	1.22	1
5	477	3	478	0.45	1
10	493	3	493	0.00	0
15	502	3	503	0.45	1
20	510	3	510	0.55	0
25	518	4	518	0.00	0
30	524	4	525	0.00	1
35	531	4	531	0.00	0
40	537	4	537	0.45	0
45	543	4	542	0.00	1
50	548	5	548	0.00	0
55	554	4	554	0.00	0
60	560	4	560	0.00	0
65	566	4	566	0.00	0
70	572	4	571	0.55	1
75	578	5	578	0.00	0
80	585	4	585	0.00	0
85	593	4	592	0.45	1
90	602	4	602	0.45	0
95	616	4	616	0.45	0
FBP (99.5)	655	18	659	2.74	4

\* 標準物質 5010 の 10 回の分析

図 4 に真空軽油複製物の疑似蒸留クロマトグラムを示します。5010 標準物質と同様に、真空軽油クロマトグラムもリテンションタイム精度が優れています。表 4 に、このサンプルの再現性 (r) 性能を示します。ASTM が温度再現性仕様で指定しているカットポイントレベルでのサンプル分析結果は、許容値の範囲内に十分収まっています。

## 結論

8890 ガスクロマトグラフシステムは、ASTM D6352 などの高温の疑似蒸留分析に最適な機器です。このシステムはリテンションタイム精度が高く、炭素数が C<sub>90</sub> を超える通常のパラフィンも容易に分離および検出できるため、このメソッドで高い性能を発揮できます。また 5010 標準物質で問題なく検証でき、真空軽油サンプルの繰り返し分析でも ASTM の再現性仕様を満たすことができました。

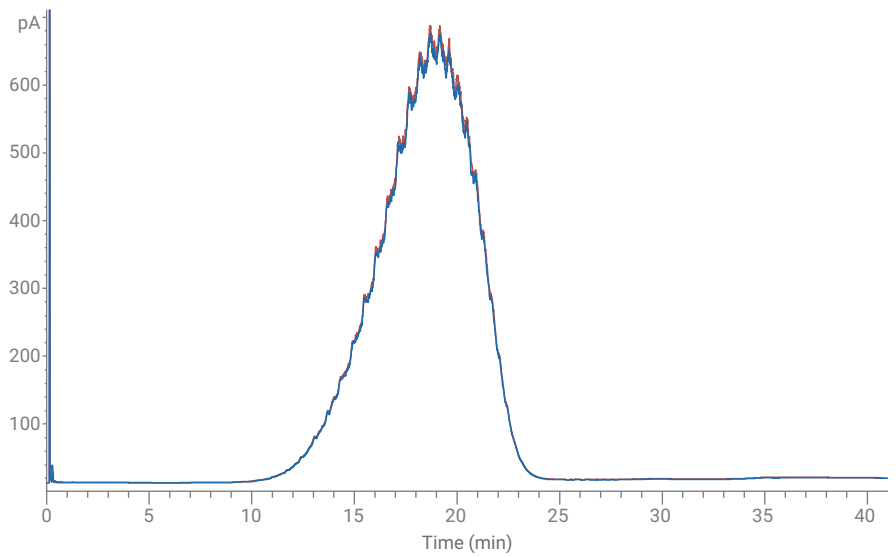


図 4. 真空軽油サンプルの繰り返し分析の重ね表示。表 4 に、Agilent SimDis ソフトウェアエンジニアリングレポートの結果、および再現性 (r) 性能と ASTM D6523 の再現性限度値の比較を示します。

表 4. 真空軽油の結果と精度

% オフ	温度		再現性	
	分析 1	分析 2	計算結果の r	ASTM の r
IBP (0.5)	404	406	2	8.1
5	441	441	0	2.3
10	455	455	0	2.8
15	465	465	0	
20	473	473	0	2.7
25	480	480	0	
30	485	485	0	2.4
35	490	490	0	
40	495	495	0	2.6
45	499	499	0	
50	503	503	0	2.7
55	507	507	0	
60	511	511	0	2.4
65	515	515	0	
70	520	519	1	3
75	524	524	0	
80	528	528	0	3
85	533	533	0	
90	539	539	0	3.4
95	547	546	1	4.7
FBP (99.5)	570	566	4	13.9

## 参考文献

1. ASTM D6352, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174° C to 700° C by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Printed in Japan, January 23, 2019  
5994-0637JAJP