

ユーザーベネフィット

- ◆ ASTM D7500に基づいて、ベースオイルや潤滑油の蒸留性状解析ができます。
- ◆ LabSolutions™蒸留GCソフトウェアにより、分析に加え、蒸留GC解析やレポート作成までトータルサポートします。
- ◆ i-PeakFinder機能により、Skewness算出のためのピークの波形処理を省力化できます。

■はじめに

石油製品は、ガソリンや軽油、潤滑剤、アスファルトなど、多岐にわたり私たちの生活を支えています。これらは多様な炭化水素の混合物であり、その組成により性質も様々です。石油製品の蒸留性状を調べることで、その効果的な利用や適切な品質管理、価格決定が可能となります。

ASTM D7500は、FIDを検出器とするキャピラリーガスクロマトグラフを用いた疑似蒸留により、石油製品の蒸留性状を解析するための試験法です。試験対象は、初留点（IBP）が100℃以上、終留点（FBP）が735℃（炭素数110の直鎖炭化水素に対応する沸点）以下の成分です。主に、ベースオイルや潤滑油などに適用されます。注入した試料が全てピークになる場合に適用され、蒸留性状の計算には全面積法が用いられます。

本稿では、島津製作所の新型注入口であるOCI-2030 NXを使用し、ASTM D7500に基づいた潤滑油の分析例をご紹介します。

■ 試料調製

以下の通りに試料を調製しました。洗浄溶媒には二硫化炭素を用いました。

①キャリブレーション用試料

高沸点成分を含むPolywax655試料をシクロヘキサンで希釈して0.5w/w%とした後、C5~10、C12、C14、C16、C18、C20、C24、C26、C28の等量混合物を添加しました（以下、Polywax655試料とします）。また、低沸点成分のシステム適合性チェックのために、C8-C40 Alkanes Calibration Standard (P/N: 40147-U) をシクロヘキサンで100 ppmに希釈し、nアルカン混合標準試料としました。

②リファレンスオイル

Reference Material 5010 (P/N: SD-020-02) を使用しました。二硫化炭素で希釈し、1w/v%としました。

③実サンプル

市販の潤滑油を二硫化炭素で希釈し、1w/w%としました。

■ 装置構成

装置構成を表1に示します。

表1 装置構成

Model	: Nexis GC-2030
Auto Injector	: AOC-20i Plus
Injection Port	: OCI-2030 NX
Detector	: FID-2030 ノズル内径 0.5 mm (P/N: 221-75597-05)
Column	: Ultra ALLOY-SIMDIS(HT) (5 m×0.53 mm I.D., df=0.1 μm) (P/N: UASIM(HT)-5W-0.1F)
Syringe	: OCIシリンジ (P/N: 221-37282-02)

■ 分析条件

分析条件を表2に示します。

表2 分析条件の例

Injector Temperature Program	: 100 °C →(15 °C/min)→ 430 °C
Equilibration Time	: 10 min
Column Oven Temperature Program	: 35 °C →(10 °C/min)→430 °C(10min)
FID Temperature	: 450 °C
Makeup Gas	: He (24 ml/min)
Air Flow	: 200 ml/min
H ₂ Flow	: 32 ml/min
Carrier Gas	: He, 19 ml/min 流量一定
Injection Volume	: 0.6 μl

■ システム適合性チェック

調製した2種のキャリブレーション用試料を分析し、システム適合性を確認しました。各クロマトグラムを図1に示しました。

C50、C52のカラム分離度は2.5となり、基準値2~4を満たしました。また、C12~C110のすべてのピークでSkewness基準値0.8~1.8を満たしました。Skewnessの値は、シンメトリ係数から換算可能です。シンメトリ係数に換算した際の基準値は0.778~1.125です。シンメトリ係数およびSkewnessの一例を表3に示しました。C12~C30のSkewness確認にはnアルカン混合標準試料、C32~C110にはPolywax655試料の分析結果を用いました。

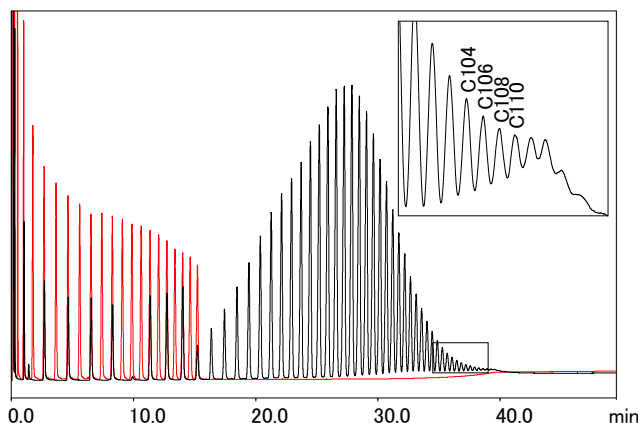


図1 キャリブレーション用試料のクロマトグラム
およびC110付近拡大図
(赤: nアルカン混合標準試料、黒: Polywax655試料)

表3 キャリブレーション用試料の沸点、シンメトリ係数、Skewnessの一例

炭素数	沸点 (°C)	シンメトリ係数	Skewness	炭素数	沸点 (°C)	シンメトリ係数	Skewness
16	287	1.01	0.99	60	615	0.80	1.68
18	316	1.00	1.00	62	622	0.81	1.62
20	344	0.98	1.05	64	629	0.81	1.61
22	369	0.98	1.04	66	635	0.83	1.53
24	391	0.98	1.04	68	641	0.84	1.48
26	412	0.99	1.02	70	647	0.85	1.42
28	431	0.98	1.03	72	653	0.86	1.38
30	449	0.99	1.03	74	658	0.87	1.35
32	466	1.07	0.88	76	664	0.89	1.29
34	481	1.04	0.92	78	670	0.92	1.20
36	496	0.97	1.05	80	675	0.91	1.22
38	509	0.94	1.13	82	681	0.93	1.16
40	522	0.91	1.21	84	686	0.95	1.11
42	534	0.90	1.26	86	691	0.99	1.03
44	545	0.87	1.35	88	695	0.99	1.02
46	556	0.84	1.46	90	700	0.97	1.07
48	566	0.85	1.43	92	704	1.02	0.95
50	575	0.83	1.51	94	708	0.98	1.05
52	584	0.82	1.54	96	712	1.00	1.00
54	592	0.81	1.61	98	716	1.03	0.94
56	600	0.80	1.69	100	720	1.03	0.94
58	608	0.79	1.75	110	735	0.92	1.18

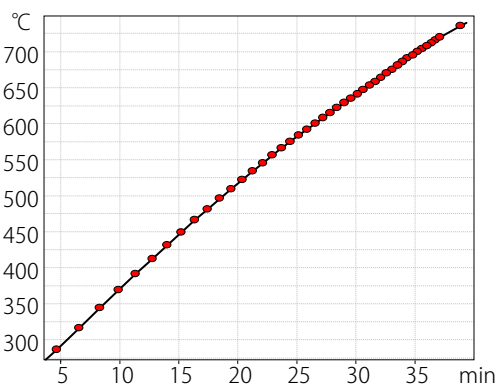


図3 保持時間-沸点変換曲線

■ リファレンスオイル分析

リファレンスオイルを分析して得られたクロマトグラムを図4に、リファレンスオイルチェックの結果を表4に示しました。本システムにて得られた蒸留性状の結果が、室間再現許容差を満たしていることが確認できました。

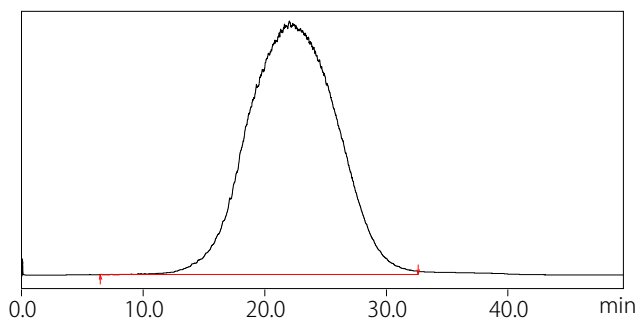


図4 リファレンスオイルクロマトグラム

表4 リファレンスオイルチェック結果の一例

留油量	測定結果温度 (°C)	基準値 (Reference Material 5010) (°C)	差 (°C)	室間再現許容差 (°C)
IBP	429.3	428	1.3	±9
5%	476.5	477	-0.5	±3
10%	492.2	493	-0.8	±3
15%	502.1	502	0.1	±3
20%	510.2	510	0.2	±3
25%	517.7	518	-0.3	±4
30%	524.6	524	0.6	±4
35%	531	531	0	±4
40%	536.9	537	-0.1	±4
45%	542.6	543	-0.4	±4
50%	548.4	548	0.4	±5
55%	554.3	554	0.3	±4
60%	560.1	560	0.1	±4
65%	566	566	0	±4
70%	571.7	572	-0.3	±4
75%	577.8	578	-0.2	±5
80%	584.5	585	-0.5	±4
85%	591.7	593	-1.3	±4
90%	600.7	602	-1.3	±4
95%	613.7	616	-2.3	±4
FBP	648.7	655	-6.3	±18

■ i-PeakFinderによる波形処理

LabSolutions付属の波形処理アルゴリズムであるi-Peak Finderを使用すると、複雑なクロマトグラムを簡単に波形処理することができます。例えば、Polywax655試料のようにベースラインドリフトが大きく、かつ微小なピークを検出しなければならない試料でも、少ないパラメータ操作で適切に波形処理ができます。波形処理の例を図2に示しました。

下図に示したようにi-PeakFinderを用いることで、微小ピークの検出およびベースライン処理が簡単になり、Skewness算出を省力化することができました。

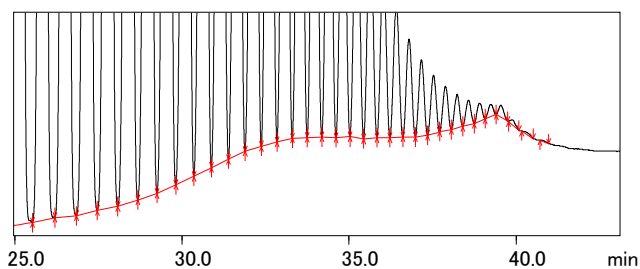


図2 Polywax655試料のi-PeakFinderによる波形処理

注) Polywax655試料のピーク検出と波形処理は、検量線作成、分離度等の確認やskewness計算時に必要です。蒸留性状の計算時はスライスデータを使用するので、i-Peak Finderの波形処理結果は使用されません。

■ 保持時間-沸点変換曲線

表3に示したキャリブレーション用試料の分析結果より、保持時間-沸点変換曲線を作成したものを図3に示しました。

保持時間-沸点変換曲線は、LabSolutions蒸留GCソフトウェアで簡単に作成することができます。

■ 実サンプル分析

実サンプルとして、潤滑油を分析しました。クロマトグラムを図5、このクロマトグラムと沸点-保持時間変換曲線から得られた蒸留性状曲線を図6に示しました。蒸留性状曲線は、LabSolutions蒸留GCソフトウェアにより簡単に作成できます。

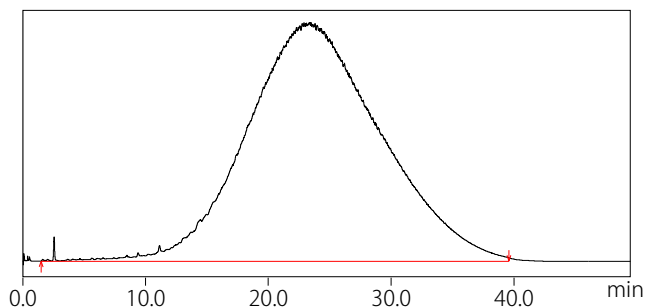


図5 潤滑油試料クロマトグラム

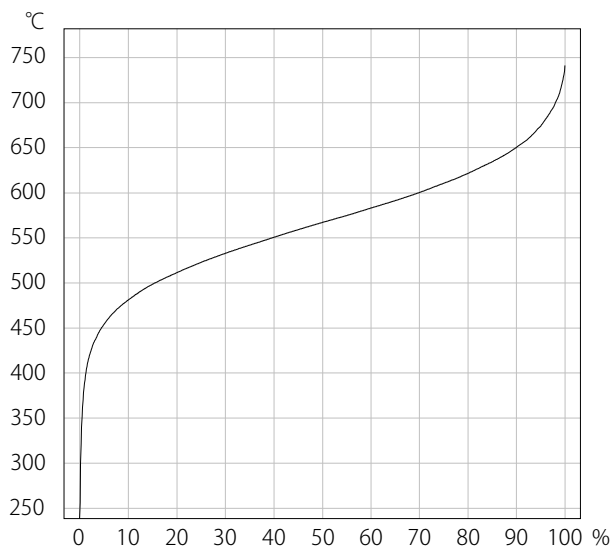


図6 潤滑油試料の蒸留性状曲線

■ LabSolutions 蒸留GCソフトウェア

本分析および解析には、LabSolutions 蒸留 GC ソフトウェアを用いました。保持時間-沸点変換線、蒸留性状曲線を簡単に作成できる機能に加え、LabSolutions蒸留GCソフトウェアはレポート機能が充実しています。多数のフォーマットを提供しており、例えば、図7のようなレポートを簡単に出力することができます。図8のようにリファレンスオイルチェック結果の出力もできます。

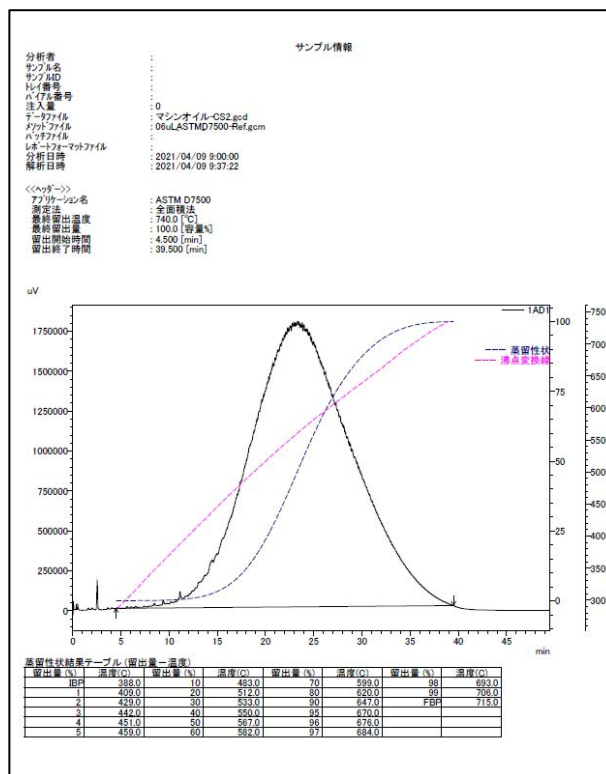


図7 LabSolutions蒸留GCソフトウェアにより出力できるレポート例

■ 分析の留意点

本分析で用いたキャリブレーション用試料や実サンプルは、GCに正確に導入するために、適宜温める場合があります。作業者の安全を十分確保し、溶媒が発火しないように十分に注意をしてください。

また、加温して溶解した試料は、高沸点の成分が再凝固しやすいため、GCに導入されず、得られる蒸留性状が変わってしまう可能性がありますのでご注意ください。

■ まとめ

Nexis GC-2030の新型注入口OCI-2030 NXを用いて、ASTM D7500に基づき潤滑油の分析を行いました。システム適合性、リファレンスオイルの室間再現許容差を満たしました。

これらの分析および解析は、LabSolutions蒸留GCソフトウェアにより簡単に実行することができました。さらに、その解析結果をレポートとして出力することができました。

蒸留性状結果テーブル (留出量-温度)

留出量 (%)	温度 (C)	沸点しきい値	許容誤差	判定結果	留出量 (%)	温度 (C)	沸点しきい値	許容誤差	判定結果
IBP	429.0	428	9	合格	55	554.0	554	4	合格
5	477.0	477	3	合格	60	560.0	560	4	合格
10	492.0	493	3	合格	65	566.0	566	4	合格
15	502.0	502	3	合格	70	572.0	572	4	合格
20	510.0	510	3	合格	75	578.0	578	5	合格
25	518.0	518	4	合格	80	585.0	585	4	合格
30	525.0	524	4	合格	85	592.0	593	4	合格
35	531.0	531	4	合格	90	601.0	602	4	合格
40	537.0	537	4	合格	95	614.0	616	4	合格
45	543.0	543	4	合格	FBP	649.0	655	18	合格
50	548.0	548	5	合格					

図8 LabSolutions蒸留GCソフトウェアにより出力できるリファレンスオイルチェック結果の例

NexisおよびLabSolutionsは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

初版発行：2021年 8月
 A改訂発行：2021年11月
 B改訂発行：2023年 8月

01-00210B-JP 島津コーポレーション ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。