

軽油と重油の識別に関する検証

黒田 裕司*, 濱田 真夏**, 塩川 芳徳***, 森尻 宏*

概要

給油取扱所等の危険物施設で漏洩事故が発生した場合、早期に漏洩物質を特定することは極めて重要である。ガソリン、軽油及び重油等の鉱物油類の識別は、ガスクロマトグラフにより得られたクロマトグラムのパターン認識により行っている。しかし、軽油及び重油のそれらは類似しており、軽油あるいは重油またはそれらの混合物として述べるにとどまっている。そこで、現在比較的容易に行っているガソリンまたは灯油と軽油の識別同様に、軽油と重油の識別ができる手法の開発を目指した。

その結果は以下のとおりである。

- 1 ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、迅速かつ簡便な軽油と重油の識別ができた。
- 2 同方法により鉱物油類の同種製品間を識別する可能性が見出された。

1 はじめに

給油取扱所等の危険物施設で漏洩事故が発生し、危険物が地中等に拡散した場合、早期に漏洩物質を特定することは極めて重要である。中でも、ガソリン、軽油及び重油等の鉱物油類は身近に取り扱われる機会が多い。鉱物油類に含まれる成分としては、主にパラフィン（メタン列炭化水素）、ナフテン（環状パラフィン）及び芳香族化合物であり、これらの識別はガスクロマトグラフ分析装置（以下、「GC」という。）により得られるクロマトグラムのパターン認識により行っている。このうちガソリンは、独特の識別しやすい低沸点成分のみの信号パターンを示しており、識別は容易である。

また、灯油、軽油及び重油は等間隔にパラフィンの強い信号が現れるのが特徴であり、信号パターンは類似しているが、灯油は検出時間（保持時間）が比較的短い信号パターンであり、この検出時間の長さによって、他の二つから区別している。しかし、軽油と重油についてはGC測定ではほとんど識別できない。

軽油と重油を識別するために、特別な前処理をしたり、それらに含まれる芳香族化合物の組成の違いにより行ったりという様々な報告がなされている。しかしこれらは、複雑かつ特殊な機械を用いる必要があり、また、クロマトグラムのパターン認識による識別ではない。

このため、軽油及び重油の識別を特別な前処理等を行わずに、迅速・簡便に可能であるか検証することを目的とした。

2 実験方法

(1) 使用機器

ア GC

HP 6890Series GC System Plus

イ ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、「GC-MS」という。）

HP 6890Series GC System Plus

HP 5973Mass Selective Detector

(2) 測定条件

GC及びGC-MSの測定条件を表1に示す。

表1 測定条件

	GC	GC-MS
カラム	HP-1	
	15m×0.25mmφ	30m×0.25mmφ
オープン温度範囲	40℃～300℃	
昇温速度	5℃/分	
注入口温度	300℃	
検出器	FID (水素炎イオン化検出器)	MS (質量分析器)
検出器温度	300℃	250℃
キャリアーガス	ヘリウム	
試料注入量	2μl	

(3) GC測定による識別

軽油または重油を有機溶媒で希釈し、測定した。

(4) GC-MS測定による識別

軽油または重油を有機溶媒で希釈し、測定した。また、GC-MSにあるSIM (Selected Ion Monitoring) 機能を活用し、測定した。SIM機能の特徴は、測定したい成分の特徴的なイオンを選択して他の成分と分別する高

*危険物質検証課 **足立消防署 ***牛込消防署

選択性と、通常のスキャン測定のかわりに特定のイオンのみをモニターすることによる高感度が挙げられる。

4 結果及び考察

(1) GC 測定による識別

軽油を GC 測定した結果を図1に、重油を GC 測定した結果を図2にそれぞれ示す。なお、各実験で得られたクロマトグラムの横軸は時間(分)、縦軸は信号強度である。図1と図2を比較すると、クロマトグラムのパターンは類似しており、両者を識別することは困難であることがわかる。

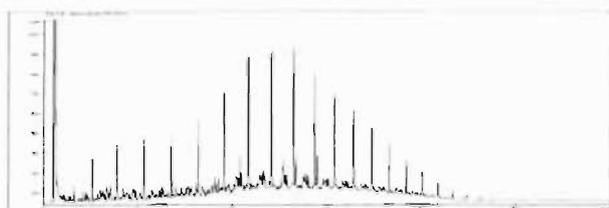


図1 軽油のGC測定結果

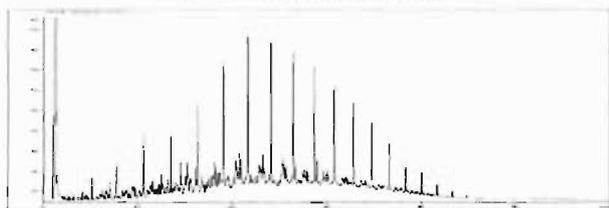


図2 重油のGC測定結果

(2) GC-MS 測定による識別

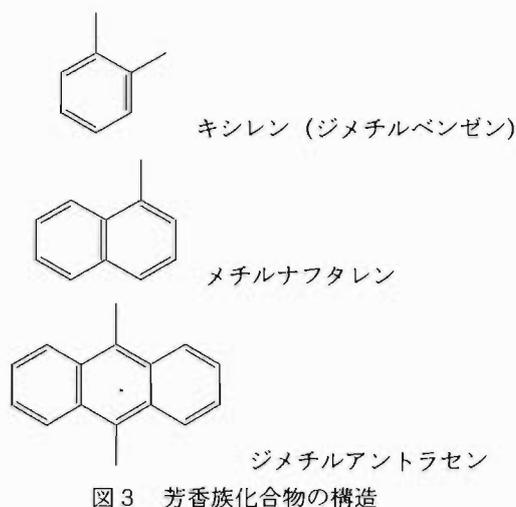
ア 軽油及び重油に含まれる成分

軽油及び重油を GC-MS 測定し、それぞれに含まれる成分を詳細に調べたところ、GC 測定においてクロマトグラムに等間隔に現れていた信号はパラフィンであることが確認され、その他には表2に示すような芳香族化合物が含まれていた。

表2 軽油及び重油に含まれる芳香族化合物

検出時間	化合物名	ベンゼン環の数
0～20分	トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、エチルメチルベンゼン、プロピルベンゼン、メチルプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン等	1
20～35分	ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、エチルナフタレン等	2
35分以上	メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、メチルフェナントレン等	3

なお、表2に示す化合物のうち、ベンゼン環の数が1から3までの代表的な化合物の構造を図3に示す。



イ SIM 機能の活用

試料に含まれる微量な成分の検出に有効な SIM 機能を用いて、単一成分ではなく同時に多成分の芳香族化合物の検出を試みた。今回の実験で活用した SIM 機能は、複数のイオンを同時に選択できるため、得られるクロマトグラムは一つとなり、パターン認識が可能となる。表2に示す結果から、時間ごとに選択するイオンを変え、SIM 機能の条件設定を次のとおり行った。なお、この SIM 条件設定を多環芳香族炭化水素 (PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) からとって、SIM-PAH と名付けた。

(ア) 測定開始直後から 20 分後までのイオンは、表2に示すとおりベンゼン環が1つの単環芳香族炭化水素化合物由来のもの8種類を選択した。

(イ) 測定開始 20 分後から 35 分後までのイオンは、表2に示すとおりベンゼン環が2つの二環芳香族炭化水素化合物由来のもの7種類を選択した。

(ウ) 測定開始 35 分以降のイオンは、表2に示すとおりベンゼン環が3つの三環芳香族炭化水素化合物由来のもの9種類を選択した。

ウ SIM-PAH による GC-MS 測定

軽油及び重油について、前イ(ア)から(ウ)までにより条件設定された SIM-PAH による GC-MS 測定した結果を図4及び図5に示す。

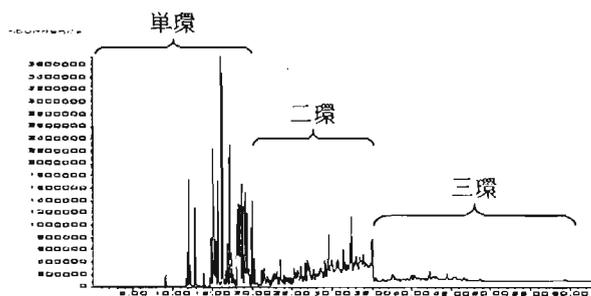


図4 軽油のSIM-PAHによるGC-MS測定結果

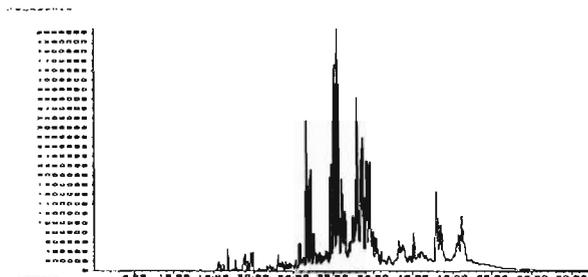


図7 試料のSIM-PAH測定結果

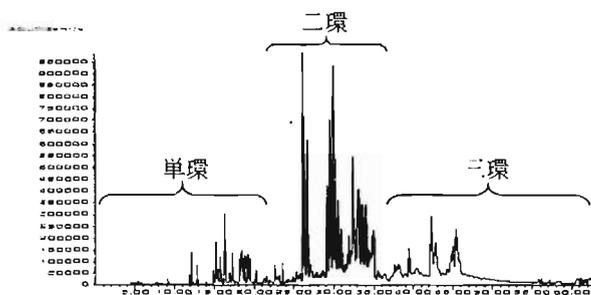


図5 重油のSIM-PAHによるGC-MS測定結果

図4と図5を比較すると、クロマトグラムのパターンが異なることがわかる。このことは、検出されたPAHの組成が軽油と重油で明らかに異なるためである。軽油は単環の化合物の信号が最も強く、三環の化合物の信号はほとんど見られない。それに対し重油は二環の化合物の信号が最も強く、三環の化合物の信号もはっきりと現れている。以上のことから、SIM-PAHによるGC-MS測定によってクロマトグラムのパターン認識により、軽油と重油の識別は可能である。

5 活用事例

(1) 漏洩物の分析

地下ピット内に漏洩していた試料を採取し、GC測定及びSIM-PAHによるGC-MS測定した結果を図6及び図7に示す。図6は図1及び図2のクロマトグラムと一致するので、試料は軽油または重油あるいはそれらの混合物であるといえる。次に、図7を図4及び図5と比較すると、図5の重油のクロマトグラムと一致することがわかる。よって、試料は重油であると判明した。

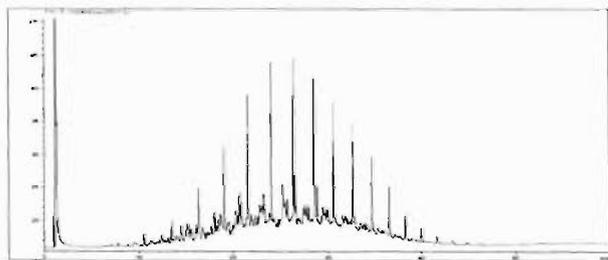


図6 試料のGC測定結果

(2) 同種製品間の識別

ア 重油について

JIS規格によりA重油は、硫黄分によって1号及び2号が定められている。そこで、この2種類の重油について識別が可能であるか検討した。A重油1号及び2号をGC測定及びSIM-PAHによるGC-MS測定した結果を図8から図11に示す。

図8と図9を比較すると、GC測定では両者の違いは識別できなかった。次に図10と図11を比較すると、得られたクロマトグラムは似ているものの、単環の化合物の信号強度に違いがあることがわかる。この結果より、A重油2号に含まれる二環及び三環の化合物の量は変わらないが、単環の化合物の量が少なかった。このことより、両者を識別できる可能性がある。

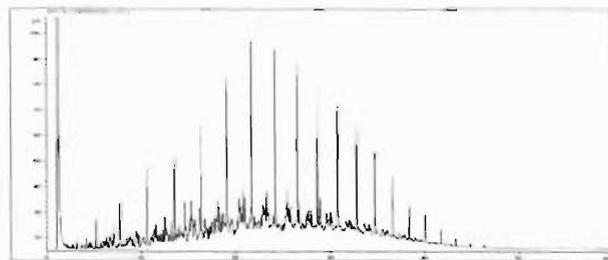


図8 A重油1号のGC測定結果

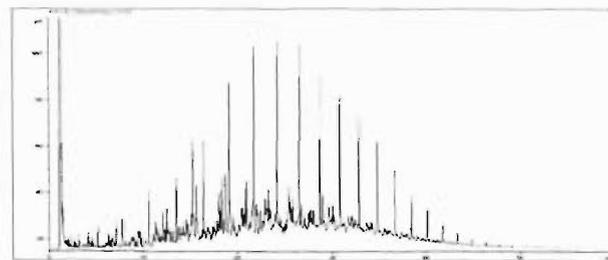


図9 A重油2号のGC測定結果

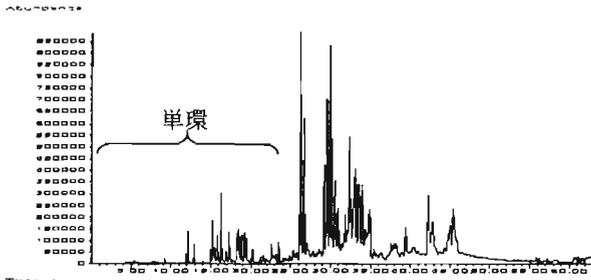


図 10 A 重油 1 号の SIM-PAH 測定結果

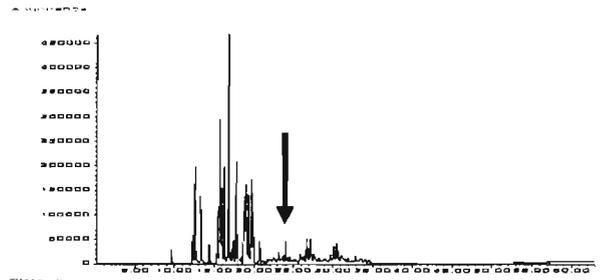


図 14 灯油 A の SIM-PAH 測定結果

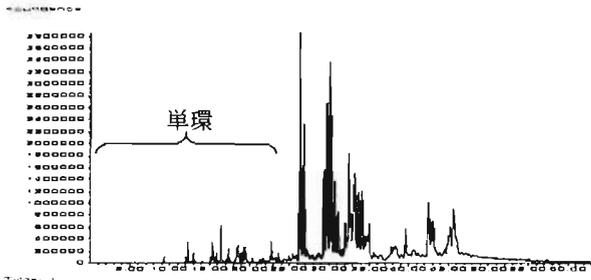


図 11 A 重油 2 号の SIM-PAH 測定結果

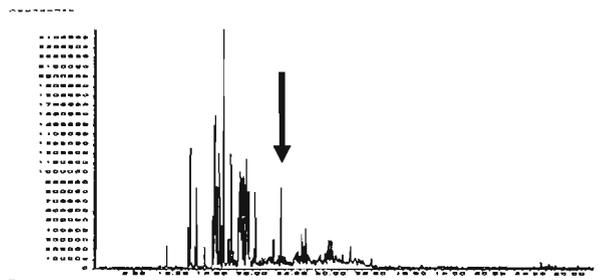


図 15 灯油 B の SIM-PAH 測定結果

イ 灯油について

所有する灯油 (A 及び B) を GC 測定及び SIM-PAH による GC-MS 測定した結果を図 12 から図 15 に示す。

図 12 と図 13 を比較すると、重油と同様に GC 測定では両者の違いは識別できなかった。次に図 14 と図 15 を比較すると、得られたクロマトグラムは似ているものの、矢印で示す部分に違いが見られた。この部分の成分量は明らかに異なっていることから、製品間の識別を行える可能性は認められるが、今後詳細に検討する必要があると思われる。

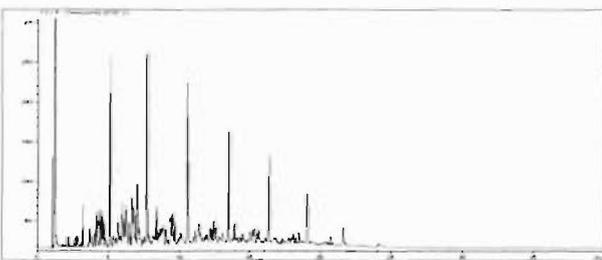


図 12 灯油 A の GC 測定結果

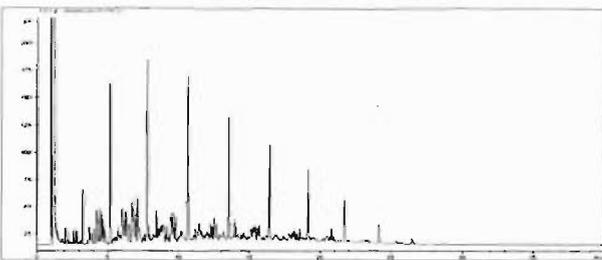


図 13 灯油 B の GC 測定結果

6 まとめ

- (1) GC-MS の SIM 機能を活用して、PAH の成分を選択的に検出することで、軽油と重油の識別が可能となった。
- (2) SIM-PAH による GC-MS 測定を用いて、同種製品間の識別の可能性を見出した。

[参考文献]

- 相澤直之：法科学分野における可燃性油類の識別について、日本鑑識科学技術学会誌 第9回学術集会講演要旨集、p42、平成15年10月
- 中牟田啓子ほか：福岡市内を流通している A 重油と軽油の識別方法、福岡市衛試報 28 号、p97、平成 15 年
- 財団法人日本規格協会、「JIS ハンドブック 25 石油」財団法人日本規格協会、平成 14 年

Study on Discerning Light Oil and Heavy Oil

Yuji Kuroda*, Manatsu Hamada**, Yoshinori Shiokawa***,

Hiroshi Morijiri*

Abstract

Should a leak accident occur at such hazardous material facilities as a gas station, it is critical to immediately identify the substances that leaked. Currently, such mineral oils as gasoline, light oil, and heavy oil are identified by examining chromatogram patterns produced by gas chromatographs. However, as the patterns of light oil and heavy oil look similar, they are identified only as light oil, heavy oil, or a mixture. Therefore, similar to the current identification process of gasoline, kerosene, and light oil, which are relatively easily being carried out, we aimed at developing ways to discern light oil from heavy oil.

The results are as follows:

- 1 We can rapidly and easily discern light oil from heavy oil by using a gas chromatograph mass spectrometer.
- 2 We identified the possibility of discerning products of the same kind of mineral oil using the method above.