

軽油識別剤の検出方法を利用した石油類の判別

Identification of Petroleums Using the Detection Method of Light-Oil Distinguishing Agent

小 川 直*
森 尻 宏**
佐 藤 篤**

概 要

従来、危険物判定におけるガソリン、灯油等の石油類の判別は、ガスクロマトグラフを用いて成分分析を行っていたが、ガスクロマトグラフを用いても軽油と重油の判別は非常に難しいものがあった。
ところが、灯油とA重油に添加されている軽油識別剤を分光蛍光光度計で検出し、ガスクロマトグラフの分析結果と併せて判断することによって、軽油と重油の判別が容易になったので、その方法と応用例について紹介する。

Petroleums were distinguished into gasoline, kerosene and other products by analyzing their components with a gaschromatograph. However it was very difficult to distinguish between light oil and heavy oil with a gaschromatograph.
According to the recent taxation requirements, a special chemical has been added to kerosene and heavy oil A. By detecting this chemical with a fluorescence spectrophotometer, and studying the results together with the results obtained from a gaschromatograph analysis, it has become easy to distinguish between light oil and heavy oil. The method of this distinction and its application are described.

1 はじめに

危険物施設等における流出・漏洩事故は、東京消防庁管内でも毎年数多く発生している。

過去5年間における流出・漏洩事故件数は表1のとおりである。

漏洩事故が発生すると、油の流出防止及び回収作業を行うことはもちろんであるが、同時に漏洩場所の発見と油種の特定制を行う必要がある。

このような場合、事故現場から消防科学研究所に「河川や井戸に浮いている油の成分を至急調べてほしい。」という石油類の判別に関する分析依頼がくる。

一般に、ガソリン、灯油、軽油等が地下貯蔵タンクや埋設配管から漏洩し河川等に流出した場合、タンク等の塗覆装や地中の様々な物質を溶かしながら流れて行くので採取した油は黒褐色に変色しているものが多く、臭気、色等から、油類を判別することは非常に困難である。

従来、石油類の分析は、ガスクロマトグラフ（以下「GC」という）を用いて成分分析を行っていたが、GCを用いてもその組成が同一であったり、類似していることから軽油と重油の判別は難しいものがあった。

ところが、A重油及び灯油に添加されている軽油識別剤を分光蛍光光度計で検出し、GCの分析結果と併せて

判断することによって、軽油と重油の判別が容易になったので、その方法と応用例について紹介する。

表1 危険物施設の流出・漏洩事故件数

区分 年別	製 造 所	貯 蔵 所	取 扱 所	無 許 可 施 設	運 搬 車 両	少 量 危 険 物	指 定 可 燃 物	合 計
4	—	5	6	—	3	5	—	19
5	—	5	8	1	3	7	—	24
6	—	4	6	—	5	6	—	21
7	—	3	7	—	2	4	—	16
8	—	8	7	1	4	10	1	31
9	—	2	10	—	3	9	—	24

※出典 東京消防庁発行「危険物行政の現況」平成10年

* 中野消防署 ** 第二研究室

2 重油の製法

漏洩した軽油と重油が判別しにくい理由の一つに重油の製法の違いが挙げられる。

重油は、ガソリン、灯油、軽油のように原油の常圧蒸留（図1）で作られるのではなく、原油の常圧蒸留で底部に残った残油に軽油留分を混合して作られる。この混合割合によって、A重油、B重油、C重油に分類される。

表2に重油の種類と残油の混合割合を示すが、A重油の場合、99.5%が軽油と同じ成分ということになる。

このことが、成分分析で軽油と重油の判別がしにくい理由である。

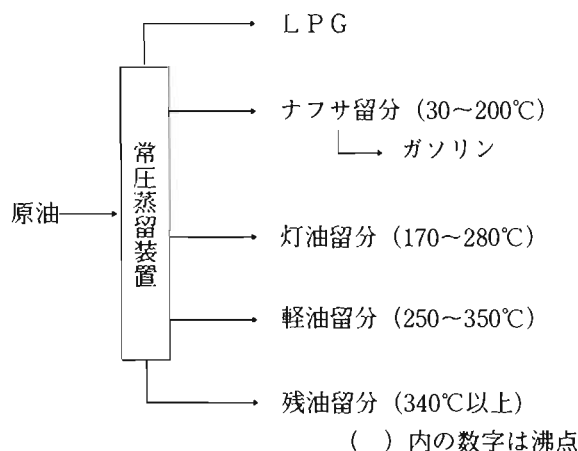


図1 原油の常圧蒸留

表2 重油の種類と残油の混合割合

種 類	軽 油 留 分	残 油 留 分
A 重油	99.5	0.5
B 重油	35	65
C 重油	10	90

※出典 化学工業社「知っていますか『石油の話』」

3 GCによる重油の成分分析

GCは、図2に示すように、ガソリン、軽油、重油等の混合物を高温になっている試料注入口にシリンジを用いて注入すると、試料はここで気化し、キャリアーガスに乗ってカラム内部に入り固定相との親和力の差によって成分が分離される。そして分離された成分を検出器で検知するシステムである。

したがって、試料注入口で気化しない物質は、カラムに入ることができないので、GCでは分析することはできない。

一般に石油類を分析する場合は、試料注入口の温度をカラムの分析条件から350℃前後に設定している。

このことから、重油をGCで分析した場合、沸点の高い残油(340℃以上)は気化しないで試料注入口に残り、カラムには気化する軽油留分しか入っていない。よって、分析チャートは軽油の分析チャートと同じになる。（図3、4）

なお、分析チャートの縦軸は検出器の相対的な応答強度、横軸は検出時間を示す。

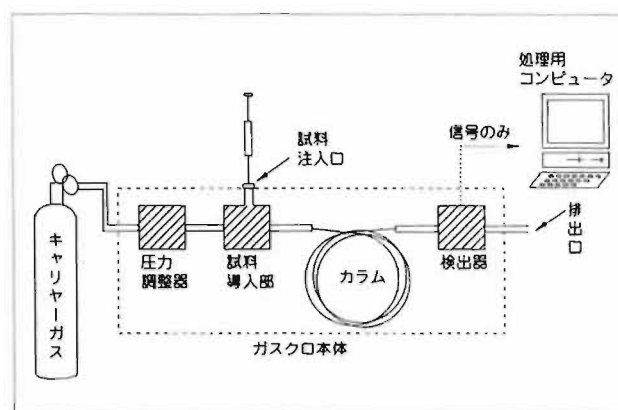


図2 GCの構成

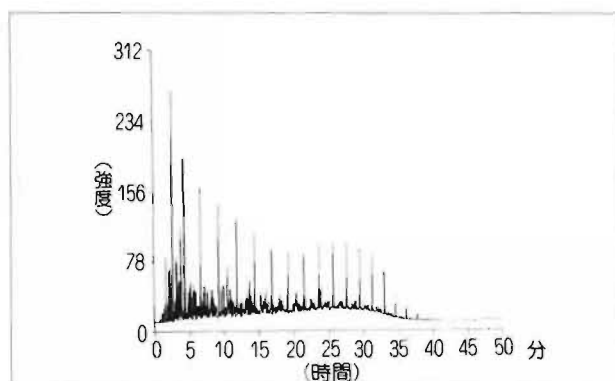


図3 重油のGCチャート

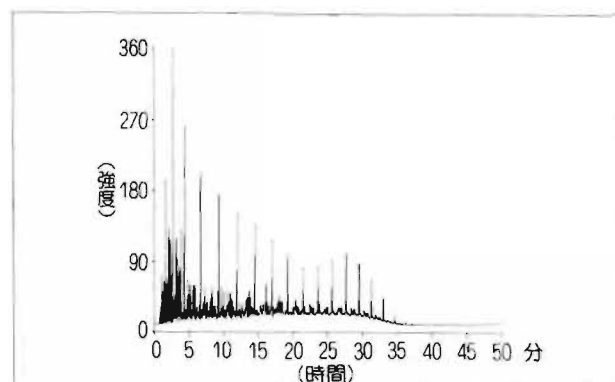


図4 軽油のGCチャート

4 軽油識別剤（クマリン）の添加と分光蛍光光度計の導入

このように、重油と軽油の判別がGCの分析では困難であった。ところが、ディーゼル車の普及と軽油需要の急増に伴い、軽油に灯油またはA重油を混入してディーゼル車の燃料として使い、混入した灯油またはA重油について軽油取引税を支払わない、いわゆる「脱税軽油」を使用するケースが多くなってきた。

これらの状況から、軽油に周辺油種が不法混和されることを未然に防止するため、平成3年3月22日資源エネルギー庁石油部長第8号「軽油周辺油種への識別剤の添加の実施について」により石油元売会社は、平成3年3月から灯油とA重油に識別剤を添加するようになった。

これにより、この識別剤の有無を確認することにより容易に重油と軽油の判別が可能になった。

これに合わせて、識別剤の判別が可能な装置として、当研究所においては、平成7年3月、分光蛍光光度計（以下「分光計」という）の導入を図ったものである。

この識別剤として使われるクマリンは、次のような無色の物質で、灯油及びA重油に1ppm添加されている。

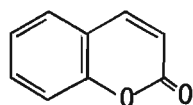
※ クマリン $C_{12}H_8O_2$

分子量146.15 融点69℃ 沸点290℃

ラクトン的一种

〔性質〕 無色の結晶、薄片または粉末、バニラに似た芳香、苦く、芳香性の刺激的な味がありアルコール、エーテル、クロロホルム、ならびに揮発油に可溶、水に微溶、可燃性

〔用途〕 脱臭あるいは増臭剤、薬剤製造



構造式

図5 クマリンの物性

5 分光計によるクマリンの測定

クマリンを含有する油に、アルカリ水溶液とアルコール液を加えて振とうすると、油中のクマリンは、アルコール液に抽出されアルカリで加水分解されてシス-0-ヒドロキシケイヒ酸になり水溶液中に抽出される。これに紫外線を照射すると、蛍光物質であるトランス-0-ヒドロキシケイヒ酸に異性化され、緑色の蛍光を発する。

この蛍光波長を分光計で測定することにより、クマリン含有の有無がわかる。クマリンの加水分解による一連の反応は、図6のとおりである。

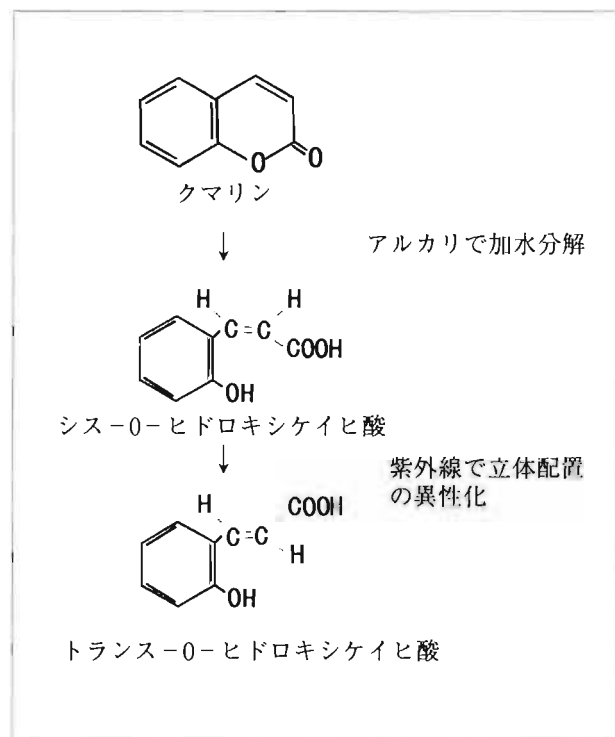


図6 クマリンの反応

軽油とA重油を分光計で分析した結果を図7、8に示す。両者のスペクトルは明らかに異なった形状を示している。クマリンを含有するA重油は、蛍光波長500nm付近に紫外線で異性化されたトランス-0-ヒドロキシケイヒ酸の蛍光波長が現れる。

なお、分析方法の詳細については、(社)全国石油協会「軽油識別剤標準分析方法」に記載されている。

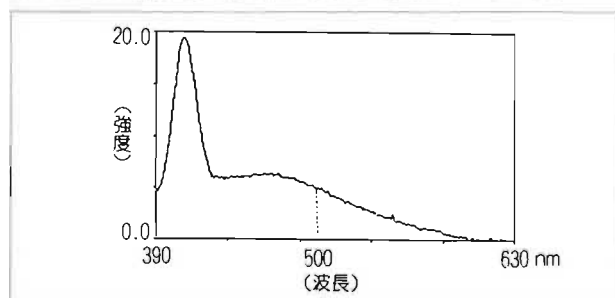


図7 軽油の分光計スペクトル

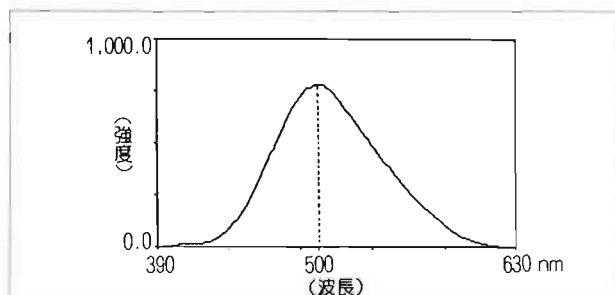


図8 重油の分光計スペクトル

6 石油類の判別の迅速化

分光計が導入されるまでは、図9の石油類の判別フローに示すように、GCでガソリン、灯油、軽油または重油の判別を行い、軽油と重油の判別はJIS規格に規定する引火点試験、動粘度試験等を行い判別していた。

この場合、JIS規格に規定するすべての試験項目を実施することは、設備的にも時間的にも困難であったため、数種類の試験項目から判断することになるので、すべてのケースで必ずしも正確な判別ができるとは限らなかった。

ところが、分光計の導入でクマリンの含有の有無を確認すれば判別できるので、JIS規格に規定する試験を行う方法より、短時間でかつ確実に軽油と重油の判別ができるようになった。

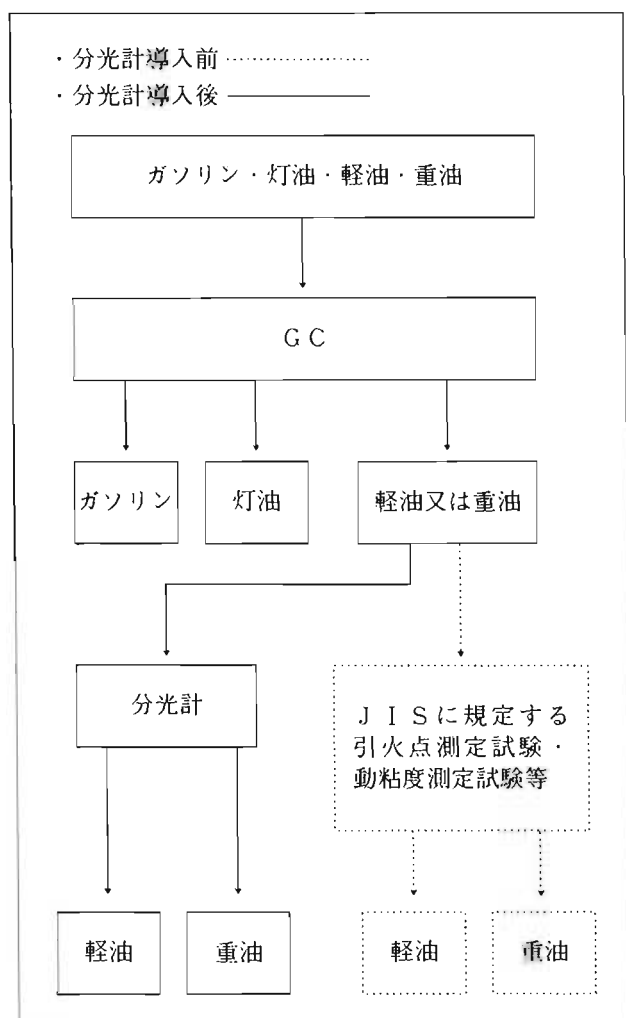


図9 石油類の判別フロー

7 火災鑑定及び危険物判定での応用例

(1) 灯油と航空機用燃料(JetA-1)の判別

現在、国内の民間ジェット機の燃料に用いられているJetA-1は、図10、11のGCの分析チャートのとおり、

灯油と同じ成分組成である。よって、GCでの分析では両者を判別することは困難である。しかし、JetA-1にクマリンの添加がないので、分光計でクマリンの含有の有無を確認することにより、両者を判別することができる。(図12、13)

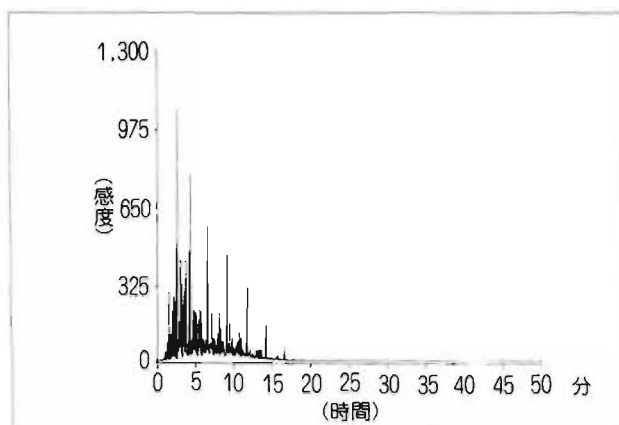


図10 Jet A-1のGCチャート

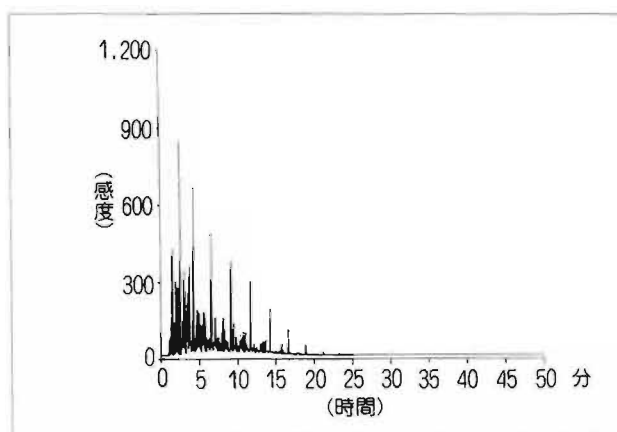


図11 灯油のGCチャート

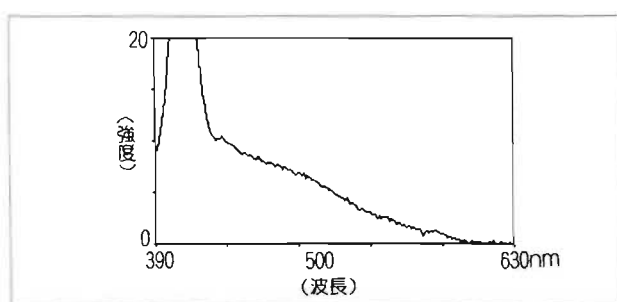


図12 Jet A-1の分光計スペクトル

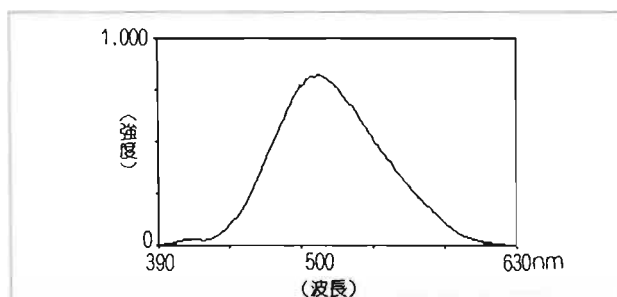


図13 灯油の分光計スペクトル

(2) 3号軽油・灯油の混合物と特3号軽油の判別

JIS規格で規定する軽油の種類は、特1号、1号、2号、3号、特3号の5種類である。

このなかで、特3号軽油は、寒冷地仕様ということで低沸点成分の比率が多くなっている。これをGCで分析すると、図14、15に示すように3号軽油に灯油を混合したもの（混合比40：60）と特3号軽油は、同じ分析チャートになる。

この場合も、JetA-1同様、GCの分析では両者を判別することができないので、分光計でクマリンの含有の有無を確認して、3号軽油に灯油を混合したものと特3号軽油を判別することになる。（図16、17）

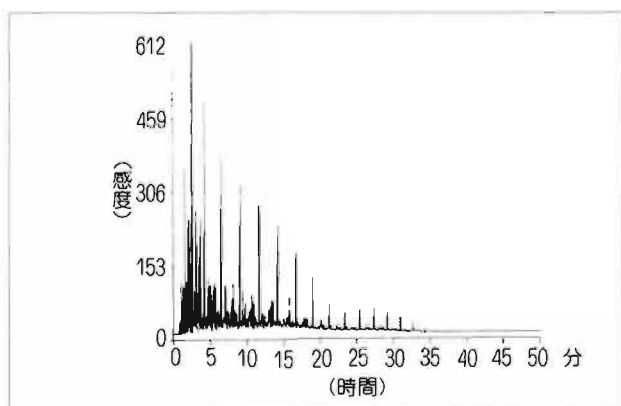


図14 3号軽油に灯油を混合したもののGCチャート

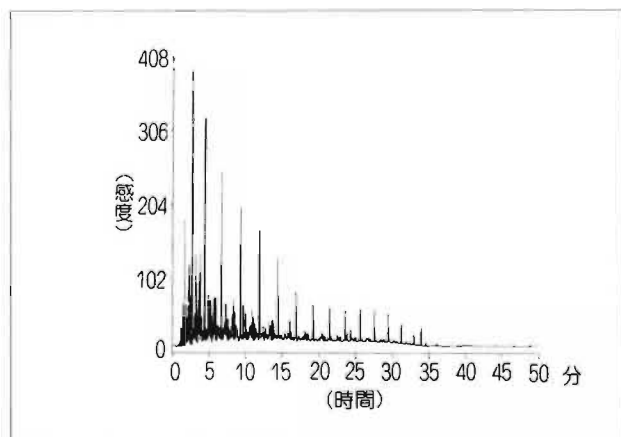


図15 特3号軽油のGCチャート

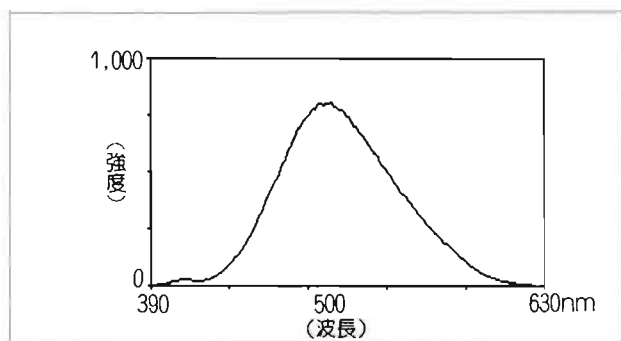


図16 3号軽油に灯油を混合したものの分光計スペクトル

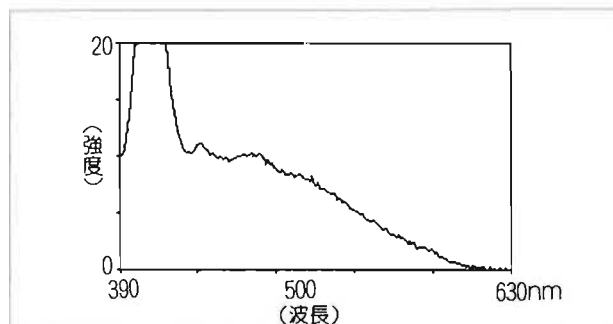


図17 特3号軽油の分光計スペクトル

(3) 灯油中のガソリンの定量

石油ストーブへの誤給油等で、灯油とガソリンが混合した場合、灯油に含まれるクマリンを分光計を用いて定量分析する。灯油とガソリンの混合比を割り出すことができる。

分光計を用いて定量分析を行うためには、0.2ppm、0.4ppm、0.8ppmのクマリン標準液を作り、検出される強度により検量線を分光計が作成する。検量線を図18に示す。この検量線を用い、灯油とガソリンの混合物の強度によって混合比を分光計が算出する。

一般に灯油とガソリンの混合比を割り出すには、GCを用いて行っていた。数種の灯油とガソリンの混合標準液を作り、特定のピークの面積又はピークの感度により検量線を作成し、灯油とガソリンの混合比を割り出していた。

例として、ガソリンと灯油の混合物（体積混合比50：50）を実際に分光計とGCを用いて定量分析した結果を図19、20に示す。

分光計で定量した灯油の含有率は52%であり、GCの定量結果51%と比較して同精度の結果が得られた。

また、この方法は、GCを用いて定量する方法と比べて短時間で定量ができるので、灯油とガソリンの混合物の定量には、今後さらに活用されるケースが増大するものとする。

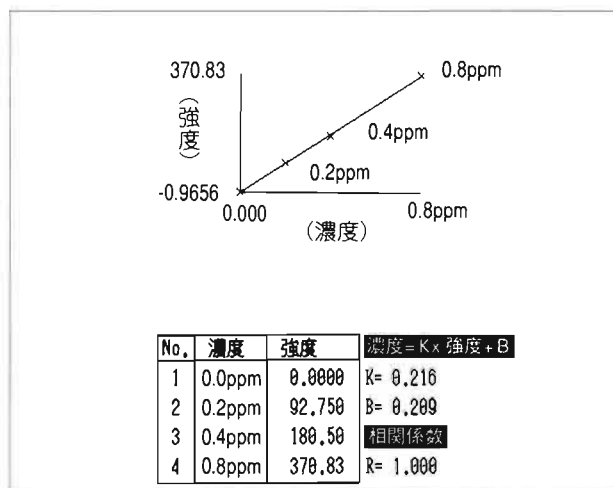


図18 分光計の検量線

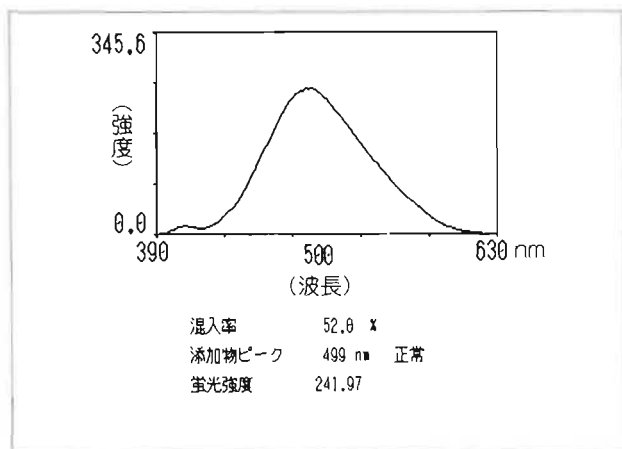


図19 分光計の定量分析結果

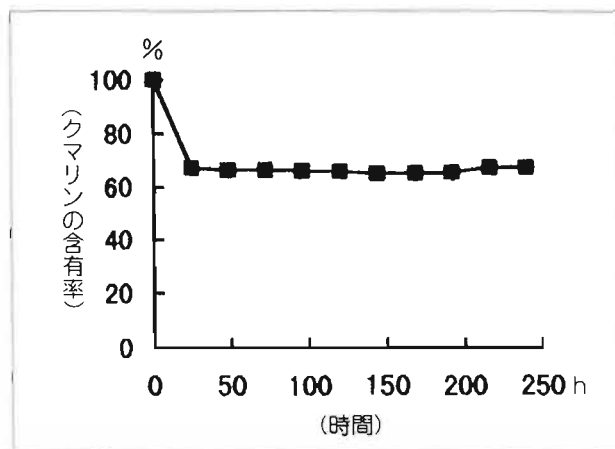


図21 水との混合によるクマリンの減少

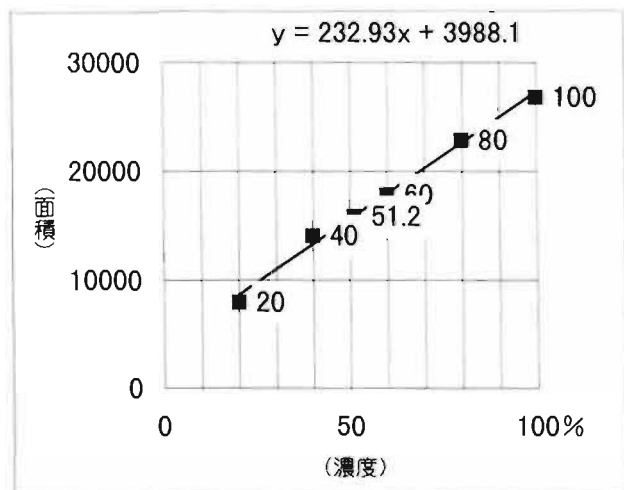


図20 GCの定量分析結果

8 判別上の留意事項

(1) 水との混合による含有クマリンの減少

水中に灯油を入れ攪拌しながら長時間放置すると、灯油に含有されているクマリンは、徐々に水に抽出されていくことが試験により確認された。灯油の水中での放置時間とクマリンの含有率の関係を図21に示す。

クマリンは、最初の24時間で急激に減少するが、その後の減少は緩やかである。

240時間の経時変化の試験を実施したが、今回の結果からクマリン含有油は、河川や井戸等に漏洩して長時間経過した場合、クマリンの含有率はかなりの割合で低下すると推測できる。しかし、時間経過に伴う減少率が小さくなっているため、クマリンが完全に無くなることはないと考えられる。

今後さらに海水との接触、日光による影響、土中での影響等の各種条件で試験を重ねることにより、時間経過に伴いクマリンがどのように減少していくのか、また、クマリンの減少状況から逆に漏洩後の時間的経過を推測することも可能になると考える。

(2) 分光計によるクマリン検出における最低試料量

軽油識別剤標準分析方法作業マニュアルに定める定量分析法では、試料サンプルは20ml必要である。しかし、蛍光波長500nm付近にクマリンのスペクトルが現れるか否かの確認をするだけなら、『クマリン含有油が0.1mlがあれば、また、アルカリ抽出液を希釈せずにそのまま分析すれば、0.03mlあればクマリンのスペクトルが現れることが確認できたので、クマリン含有油か否かの判別は可能である』と言える。クマリン含有油0.1mlと0.03mlの分析結果を図22、23に示す。

よって、『火災鑑定等でごく少量の試料しか採取できない場合でも、この判別方法が有効に活用できる』ものとする。

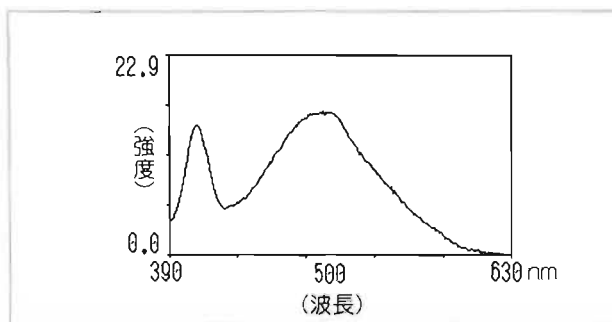


図22 クマリン含有油0.1ml (希釈あり)の分光計スペクトル

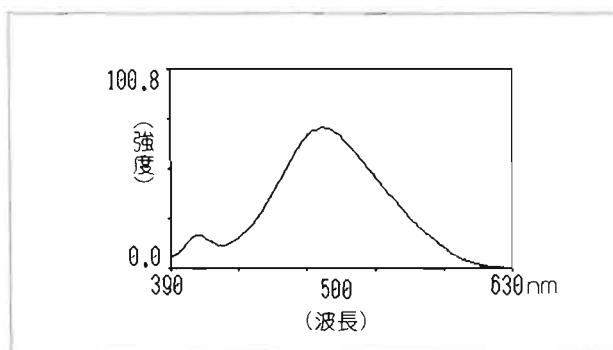


図23 クマリン含有油0.03ml (希釈なし)の分光計スペクトル

石油類の判別は、上述のように分光計の導入により、判別が従来より容易、確実にできるようになった。

このため、所属からの要望にも迅速にかつ信頼性の高い回答を行うことができるようになった。

しかし、解決しなくてはならない問題もまだ数多く残っている。例えば、消防科学研究所に持ち込まれる試料の中には、石油類と他の化学物質が混合したもの、最低試料量が採れないもの、熱をうけて成分の一部が蒸発又は焼失してしまったものなど色々な形態のものがある。この様なケースでも、分光計を用いて正確に判別ができるかどうかなど、経験を重ねデータを蓄積していかなければならない。

また、分光計を用いた他の応用についても今後の課題として検討を重ねていく必要があると考える。

- 1 (社)全国石油協会「軽油識別剤標準分析方法」
- 2 化学工業日報社「知っていますか『石油の話』」
- 3 大日本図書「新版 燃料と燃焼化学」
- 4 産業図書㈱「機器分析」
- 5 岩波書店「科学の辞典」