

n-アルカンを指標とする鉱物油の同定法の検討

○石原正彦 園山雅幸（島根県環境保健公社）

1. はじめに

安全性の高い水道水の安定供給は、非常に重要な事柄である。しかし、不慮の事故等により、供給に支障をきたすことがある。国内の河川事故において、油の流出事故は半数以上を占めている。単に油といっても、灯油、軽油、重油、潤滑油など様々な油があり、油種により事故の発生源は異なってくる。それゆえ、原因究明を行う場合、油種の詳細な同定が重要となってくる。

化学分析において特定の化合物を同定する手法は数多く確立されているが、油のような混合物における知見は少ない。これは、油種の定性分析ではピークパターン解析法が用いられているが、混合物や夾雑物混入のある場合、油種の同定が難しく、また分析者の熟練度に大きく左右されるためである。そこで、我々は以前より夾雑物の影響を受けにくい Calibration Locking Database 法（以下、CLD 法）を用いた直鎖型飽和脂肪族炭化水素（以下、n-アルカン）を指標とする油種の同定手法を報告してきた¹⁾。今回は、本手法の混合油への適用性及び統計的手法の適用を試みたので報告する。

2. 実験および考察

本検討では、灯油、軽油、低粘性潤滑油（以下、潤滑油）のうち2種類を混合し、油種の同定及び混合比の推定がどの程度まで判別可能かを検証した。

2-1. 測定方法等

灯油、軽油、潤滑油は市販品を使用し、各2種類ずつ混合した後、適宜希釈し、ガスクロマトグラフ質量分析計にて測定を行った。得られた結果は、CLD 法を用いて化合物の同定及びピーク面積の算出を行い、最も強度の高い n-アルカンを 100%とした相対強度で示した。図 1 に測定条件を示す。

GC : 6890 (Agilent)
MSD : 5973 inert (Agilent)
Column : HP-5MS (30m-0.25mm-0.25 μm)
Injection : 250°C, 2 μl Interface : 280°C
Oven : 70°C (2min) → 25°C/min, 150°C → 3°C/min, 200°C → 8°C/min, 280°C (10min) → 20°C/min, 300°C (5min)
Head Press : リテンションタイムロッキング [®] (クロルビ®リホスメチル RT 16.59min)
CLD 法解析ソフト : NAGINATA (西川計測)

図 1 測定条件

2-2. 混合油への適用

まず、灯油と軽油を一定の割合で混合した混合油について、CLD 法を基に相対強度で示した（図 2）。図 2 から、灯油と軽油の混合油では炭素数 14 の n-アルカン（n-テトラデカン）を境に前後の n-アルカンが大きく増減していることがみとれる。

n-アルカンを指標とする鉱物油の同定法の検討

そこで、n-テトラデカンを 100%とする相対強度で他のアルカンを示してみた (図 3)。その結果、灯油に対する混合比を 10%ずつ変化させた場合であっても、識別が可能であることが分かった。同様に、軽油と潤滑油においては炭素数 18 の n-アルカン、灯油と潤滑油においては炭素数 15 の n-アルカンを用いることで、識別が可能であった (図 4, 図 5)。

3. 統計的手法の適用

既報¹⁾及び2-2の結果から、n-アルカンを指標とすることで、鉱物油の同定および混合比の推定が行えることが明らかとなったが、相対強度に基づく概形比較であっても分析者の熟練度に大きく左右される部分が多い。そこで、統計的手法(主成分解析)を併用することで、鉱物油同定の簡素化が行えるかを検討した。単一鉱物油として、灯油、軽油、潤滑油、A重油、重油C及びワセリンを用い、主成分解析を行った。n-アルカン(炭素数12~33)を指標とし、解析を行った結果を図6に示す。この図画が示すように、灯油と潤滑油、軽油及びA重油と重油C及びワセリンとの識別は可能であったが、各鉱物油の識別は困難であった。

4. まとめ

n-アルカンを指標とした概形比較により、2種混合油(灯油、軽油、潤滑油)であっても、鉱物油の同定及び混合比の推定が可能であり、本手法の混合油への適用性が示唆された。

また、n-アルカンを指標とする主成分解析により、灯油の識別は可能であったが、その他の鉱物油を明確に識別することは困難であった。今後は、混合油の識別も視野に入れ、n-アルカン以外の成分を追加することで、より明確な識別法を報告する予定である。

1) 石原、園山、岡本；日本環境化学会
第16回環境化学討論会講演要旨集 p266-267

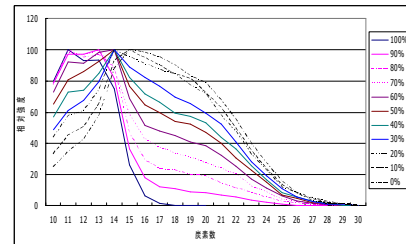


図 2 混合油(灯油・軽油)の各混合比における概形(灯油に対する混合比)

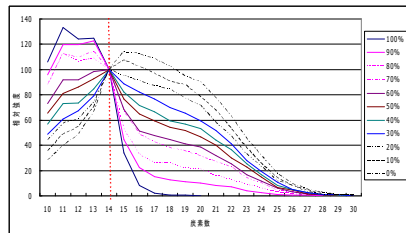


図 3 灯油と軽油の混合油における概形比較(灯油に対する混合比)

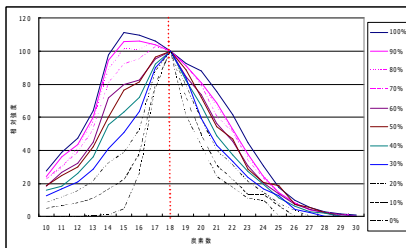


図 4 軽油と潤滑油の混合油における概形比較(軽油に対する混合比)

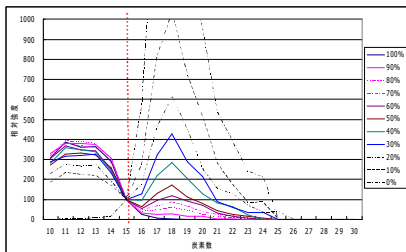


図 5 灯油と潤滑油の混合油における概

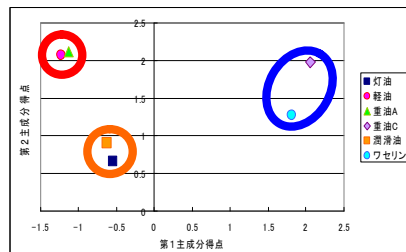


図 6 n-アルカンを指標とした主成分解析結果