

Application News

No. A532

光吸収分析

市販のガソリン中のクマリン分析

石油系燃料にはガソリン、軽油（ディーゼル）、灯油、重油などがあります。これらは沸点の違いを利用して精製されるとともに、異なる用途で身近なところに使われています。この中で灯油（及びA重油）にはクマリンという物質が添加されており、軽油との混入を判断する材料として利用されています。クマリンの分析方法としては、公益社団法人石油学会が JPI-55-71-2010（以下 JPI 法）を制定しています。しかし、ガソリンにはクマリンが含まれていないにもかかわらず、JPI 法を行うとクマリンに似た蛍光を示すことが報告されています¹⁾。そのため、ガソリンに灯油が混入した場合、両者を区別することは難しいとされています。そこで、ガソリンに含まれるクマリンに似た蛍光を示す成分の探索とその除去の検討が行われ、石油製品討論会で発表されました¹⁾。この発表ではガソリンに含まれるクマリンに似た蛍光を示す物質が N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-propanediamine（以下 BSPD）である可能性が示唆され、また適切な前処理を行うことで BSPD による JPI 法への影響を除去できることが示されました¹⁾。

今回、分光蛍光光度計 RF-6000 とクマリン分析キットを用いて市販のガソリン中のクマリン分析をしましたのでご紹介します。

K.Sobue

試料の前処理と分析手順

図 1 に RF-6000 にクマリン分析キットを取り付けた外観を示します。今回は試料として市販のガソリンを 4 種類、クマリン 0.035 ppm と 10 mg/L BSPD 溶液（溶媒：エタノール）を用意しました。ガソリン中のクマリンに似た蛍光を除去する前処理の手順として、試料 10 mL に 10% 重量硫酸銅水溶液を 10 mL 加えて、振とう／静置／試料層分取を行います¹⁾。この操作によって BSPD が硫酸銅水溶液の銅と反応し、キレート化合物に変化し蛍光を示さなくなったと考えられています¹⁾。

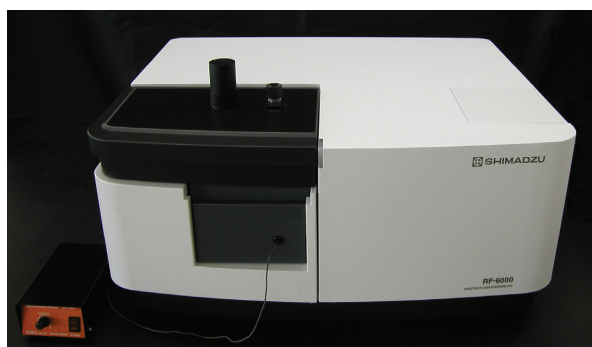


図 1 RF-6000 にクマリン分析キットを取りつけた外観

前処理を行った場合と行わない場合で、その後の JPI 法による蛍光の違いを測定しました。JPI 法の流れを簡単に図 2 に示します。紫外線照射するとクマリンが異性化して、500 nm に蛍光が観測できます。クマリンはその蛍光強度によって試料中の混入率又はクマリン分として求められています²⁾。RF-6000 において、JPI 法によるクマリン分析を行う手順及び検量線に関する詳細は、アプリケーションニュース No. A494 を参照ください。

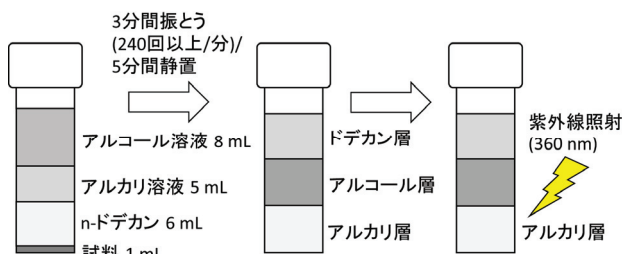


図 2 JPI 法の簡単な手順

測定結果

図 3 に前処理せずに JPI 法を行った結果を、図 4 に前処理後に JPI 法を行った結果を示します。表 1 に測定条件を示します。前処理せずに測定した場合、クマリンと BSPD 溶液が似たような蛍光スペクトル形状を持つことが確認できます。また、市販のガソリン中にもクマリンに似た蛍光が、それぞれ蛍光強度は異なりますが確認できます。一方、前処理を行うとクマリンの蛍光は残ったまま、BSPD 溶液の蛍光は消失することがわかります。また、市販のガソリン中の蛍光も著しく減少していることが確認できます。蛍光が完全に消失しなかった理由は、前処理において 1 分間あたりの振とう回数が不十分で反応が終了していない可能性が考えられます。また、前処理を行うことで、クマリンの蛍光強度が減少した理由は、硫酸銅溶液への分配等が推測されています¹⁾。

表 1 測定条件

Instrument used	: RF-6000, クマリン分析キット
Spectrum Type	: Fluorescence Spectrum
Excitation Wavelength	: 360 nm
Emission Wavelength Range	: 390 to 680 nm
Scanning Speed	: 600 nm/min
Wavelength Interval	: 1.0 nm
Bandwidth	: Ex 10.0 nm, Em 10.0 nm
Sensitivity	: Low

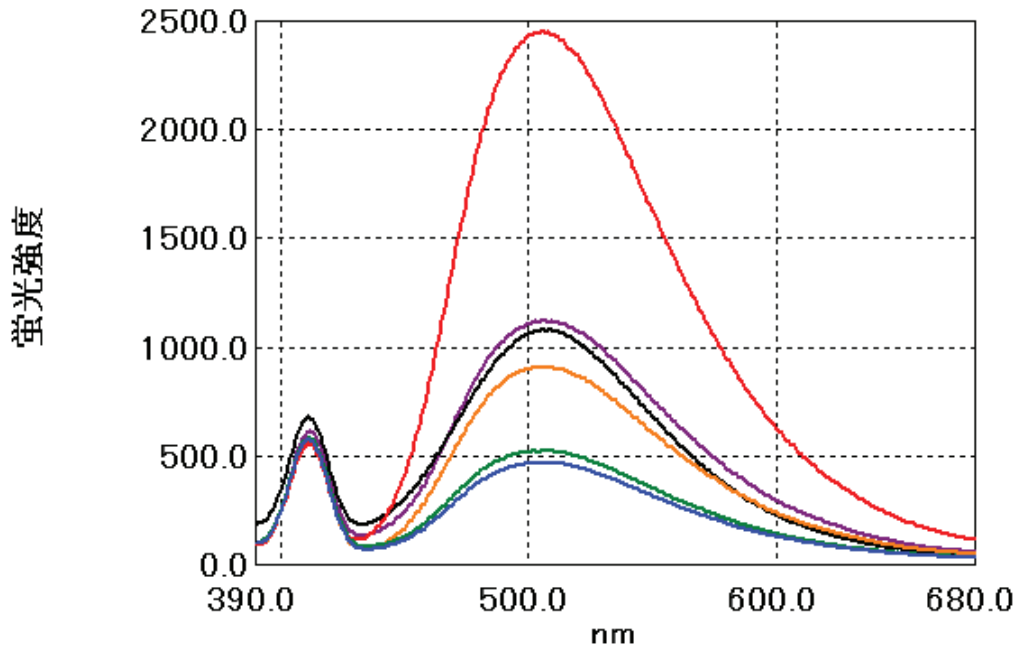


図3 前処理せずに JPI 法を行った結果
黒：0.035 ppm クマリン 赤：10 mg/L BSPD 溶液 青：レギュラーガソリン (A 社)
緑：ハイオクガソリン (A 社) オレンジ：レギュラーガソリン (B 社) 紫：ハイオクガソリン (B 社)

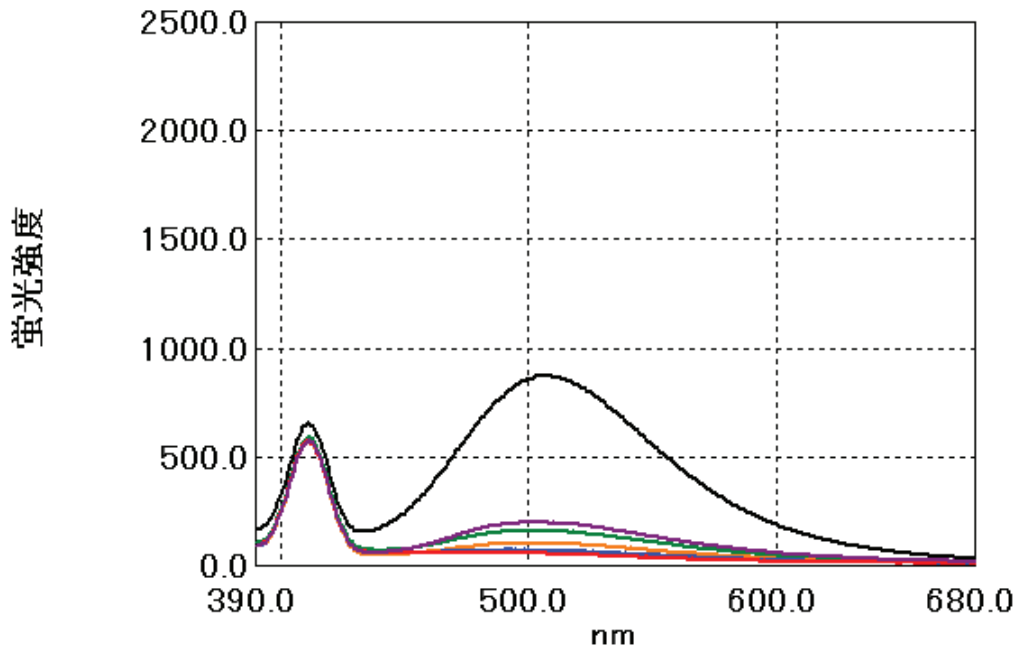


図4 前処理後に JPI 法を行った結果
黒：0.035 ppm クマリン 赤：10 mg/L BSPD 溶液 青：レギュラーガソリン (A 社)
緑：ハイオクガソリン (A 社) オレンジ：レギュラーガソリン (B 社) 紫：ハイオクガソリン (B 社)

■まとめ

RF-6000 とクマリン分析キットを用いて、市販のガソリン中のクマリン分析を行いました。市販のガソリン中には、クマリンに似た蛍光を確認できました。また、適切な前処理を行うことで、ガソリン中の蛍光を除去できることが確認できました。これによりガソリンに灯油が混入しても、前処理を行うことで判断できることが示唆されました。

参考文献

- (1) 一般社団法人 全国石油協会 品質試験室 園部文成、山添誠吾、高須光弘:クマリン分析による市販ガソリン中の灯油分の混入由来推定、2014 石油製品討論会要旨集
- (2) JPI-5S-71-2010：石油製品-クマリンの求め方-蛍光光度法

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2017年1月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。