

分光蛍光光度計 RF-1500 クマリン簡易定量システムの紹介 - 不正軽油の撲滅に貢献する -

Introduction of coumalin measurement system by RF-1500.

現在、世間に出回っている不正軽油を撲滅しようという動きが高まっています。軽油には、軽油引き取り税（地方税）と消費税（国税）がかかりますが、灯油やA重油には消費税以外の税金がかかりません。悪質な業者には、軽油の中に灯油等を混ぜて販売する業者がいます。これは本来税金のかからない灯油を税金のかかる軽油として売ることによって、税金分を不当にとっていることとなります。この不正行為を防止するために考え出されたのが、灯油

とA重油に識別剤を添加する方法です。旧通産省の指導により平成3年度から市販の灯油、A重油には1ppmの濃度で識別剤としてクマリンが添加されています。税務局では、軽油を抜き取り試験してクマリン分析を行います。クマリンが検出されれば、灯油またはA重油が軽油中に混入されたことになり指導処置がとられます。今回は、この不正軽油を検出する目的で開発されたRF-1500クマリン分析システムを紹介致します。 M. Sugioka

本システムの分析は、社団法人全国石油協会様が中心になりまとめた「軽油識別剤標準分析方法・作業マニュアル」に定められた方法をもとに、同協会様でさらに考案された「簡易定量法」で行います。この方法は使い捨ての専用試験管を用いて作業を簡略化しているため、前処理/後処理の手間が大幅に改善されています。

フローチャート

- ①各溶液を用意する
 - ・アルカリ液(硝酸ナトリウム/水酸化ナトリウム = 20g/10g, 水溶液100mL中)
 - ・アルコール液(1-ブタノール/エタノール=4/3)
 - ・検量線作成用クマリン標準液(クマリン濃度0.8mg/L)
 - ・n-ドデカン(特級)
- ②検量線作成用標準試料の調整
- ③定量用サンプルの調整
- ④振とう異性化(紫外線照射)
- ⑤検量線の作成
- ⑥未知試料の測定

Fig.1 フローチャート
Flow chart

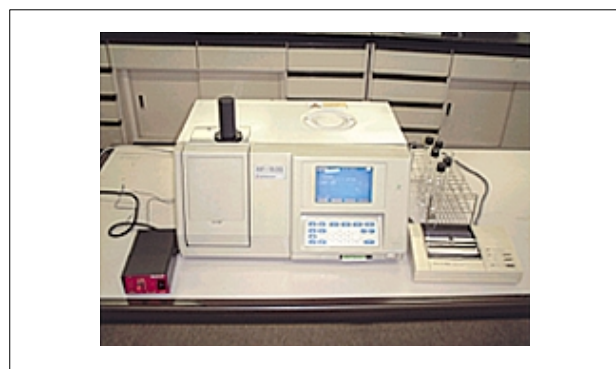


Fig.2 システム概観写真
Picture of the system.

分光蛍光光度計RF-1500(標準品)
画面コピープリンタ(標準品)
クマリン分析キット(標準品)
・スターラーコントローラ
・RF-1500用試料室フタ特型
・スターラー付試験管ホルダ
専用試験管(スターラーチップ付)(市販品)
クマリン標準液(市販品)
アルカリ液(市販品)
・水酸化ナトリウム、硝酸ナトリウム
アルコール液(市販品)
・1-ブタノール、エタノール
n-ドデカン(市販品)
マイクロピペット100~1000 μ L用(市販品)
マイクロピペット10mL用(市販品)
試験管立て23mm用(市販品)
デイスボ手袋(市販品)
その他(市販品)
試験管振とう器と紫外線照射器も揃えられると便利です。

Fig.3 測定システムの構成例
Example of composition of this system.

0～80%濃度に対応する標準サンプルを作成して、クマリン分析を行いました。20%対応標準サンプルとは、軽油に灯油等が20%混入されたものに対応するものです。灯油やA重油には1ppm(mg/L)の濃度でクマリンが添加されています。

アルカリ液、アルコール液、検量線作成用クマリン標準液(0.8 mg/L)、n-ドデカンの各液をまず用意し、0%、20%、40%、80%に対応した各標準サンプルと、市販のA社製、B社製の軽油2種類の試験サンプルを以下のようにして作成しました(Fig.1参照)。

20%対応標準液を作成するには、試験管型セルにまず0.8ppm(mg/L)のクマリン溶液0.25mLをとり、それにn-ドデカン6.75mLを加え、さらにアルコール液8mLとアルカリ液5mLを加えます。40%対応液は、クマリン溶液0.5mLにn-ドデカン6.5mLを加え、さらにアルコール液8mLとアルカリ液5mLを加えます。80%対応液は、クマリン溶液1mLにn-ドデカン6mLを加え、アルコール液8mLとアルカリ液5mLを加えます。試験サンプルの作成には、試験する軽油1mLをとり、それにn-ドデカン6mLを加え、さらにアルコール液8mLとアルカリ液5mLを加えて作成します。

続いて振とうを行います。振とう器または手で3分間振とうします。振とう後、静置しておきますと試験管内で液が3層に分層します。その最下層のアルカリ液層にクマリンが溶け込んでいます(その部分に励起光を当て

蛍光強度を見ることになります)。

次に、クマリンの異性化を行います。異性化は専用の紫外線照射器もしくは分光蛍光光度計本体に試験管を入れ、約5分間紫外線(360nm)を照射することでおこないます。全てのサンプルの異性化が完了すれば、次に測定に移ります。

通常測定と同様に、まず標準サンプルの検量線を作成します。標準サンプルの測定値をTable1に、検量線をFig.4に示します。相関係数は0.9998でした。今回、励起波長は340nmに設定して、500nmの蛍光強度を測定しました。

続いて、未知サンプルを測定します。20%、40%、80%の各標準サンプルを未知サンプルと見なして測定した結果をTable2に示します。予想通りの結果が出ています。さらに、市販の2種類のA社製、B社製の軽油を測定するとTable3の結果となりました。両者とも1%以下でクマリンはほとんど含まれていない、つまり不正軽油ではないことがわかりました。ブランク試料による標準偏差(20回繰り返し)と検量線の傾きより、本方式による定量限界は約1%と求まりました。

参考までに80%標準サンプルの蛍光スペクトル(励起波長340nm)をFig.5に示します。ピーク波長は500nmでした。

クマリンは、桜の葉の臭いの成分で自然界に存在するもので、Fig.6のような構造をもっています。

Table 1 標準サンプルの測定値
Result of measurements for standard samples.

| 濃度 (%) | 蛍光強度 |
|--------|--------|
| 0 | 4.109 |
| 20 | 141.83 |
| 40 | 294.12 |
| 80 | 593.88 |

Table 2 試験結果
Result of measurements(standard samples).

| 蛍光強度 | 濃度 (%) |
|---------|--------|
| 141.753 | 19.240 |
| 301.774 | 40.845 |
| 603.124 | 81.530 |

Table 3 市販軽油の試験結果
Result of measurements for light oil on the market.

| 蛍光強度 | 濃度 (%) |
|-------|--------|
| 5.331 | 0.8218 |
| 4.493 | 0.7086 |

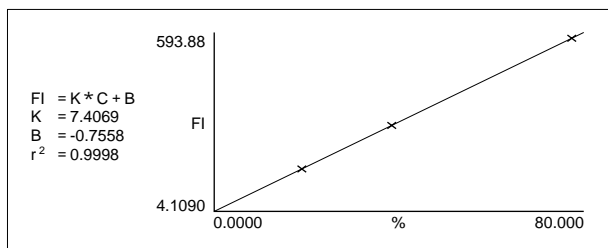


Fig.4 検量線
Calibration curve.

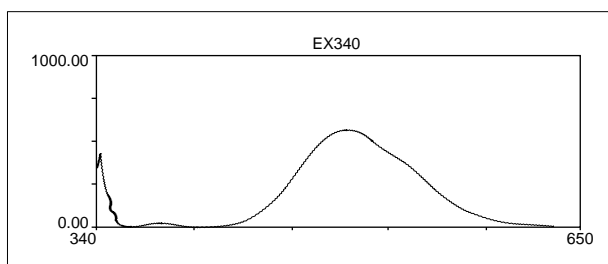


Fig.5 80%溶液の蛍光スペクトル
Emission spectrum of 80% solutions.

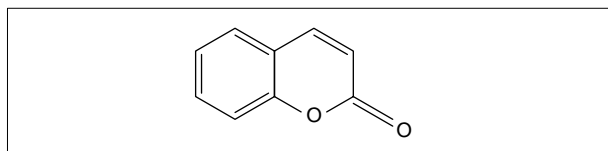


Fig.6 クマリンの構造
Structure of coumarin.

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>
でご覧いただけます。

会員情報提供サービス「Shim-Solution Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。