

加熱脱着 GC/MS 法を用いた火災原因調査

中原亜紀子・木下誠・中牟田啓子・廣中博見

福岡市保健環境研究所環境科学部門

The Fire Cause Investigation Using Thermal Desorption GC/MS Method

Akiko NAKAHARA, Makoto KINOSHITA, Keiko NAKAMUTA
and Hiromi HIRONAKA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

本所では消防局からの依頼を受けて、環境中に流出した鉱物油の分析を火災原因調査に応用し、焼損物中の鉱物油の分析方法を検討してきた。鉱物油をより高感度に検出するために加熱脱着 GC/MS 法が焼損物中の鉱物油の識別に適用可能であるか検討した。

まず、標準試料で検討した結果、この方法を用いることによりガソリンおよび灯油を他の鉱物油と識別することが可能であった。また、小規模燃焼実験の結果から加熱脱着法は溶媒抽出法に比べより高感度に鉱物油を検出できることが分かった。さらに、実サンプルにおいても妨害物質の影響を受けずに鉱物油を検出できることが確認された。

Key Words: 火災原因調査 Fire Investigation, 鉱物油 Mineral oil
加熱脱着 Thermal Desorption, GC/MS

はじめに

本所では消防局からの依頼を受けて、焼損物中の鉱物油の分析方法を検討してきた。

従来法は焼損物から n-ペンタンで鉱物油を抽出し、GC/MS 分析後各鉱物油に特徴的な脂肪族あるいは芳香族化合物の MC パターンを比較して同定する方法である。しかしながら、焼損物中の鉱物油は燃焼・消火の影響を強く受けており非常に微量である。また、焼損物中には多くの妨害物質が含まれており、微量の鉱物油を検出することは困難である。そこで、焼損物中の鉱物油をより高感度に検出するために、加熱脱着 GC/MS 法を用いた分析法について検討した。

まず、標準試料を用いて加熱脱着法による鉱物油、特にガソリンと灯油の識別が可能であるか検討した。次に、実験室レベルの小規模燃焼実験を行い、GC/MS 加熱脱着法が従来法である溶媒抽出法と同様に各種鉱物油の識別可能であるか検証した。さらに、消防局から持ち込まれた実サンプルについて 2 つの方法を比較・検討した。

以上の検討結果について報告する。

実験方法

1. 試料調製

(1) 標準試料

鉱物油の標準試料として、福岡市内に流通しているガソリン、灯油、軽油および A 重油を用いた。ガソリンおよび灯油はエタノールで 1000 倍希釈したもの、軽油および重油は n-ペンタンで 2 倍希釈し、さらにエタノールで 500 倍希釈したものを加熱脱着法の標準試料とした。溶媒抽出法には各鉱物油を n-ペンタンで 1000 倍希釈したものをを用いた。

(2) 小規模燃焼実験試料

1.5cm × 14cm の大きさに切ったゴザに各鉱物油 2mL を染み込ませた後、着火し自然鎮火させた。燃焼後のサンプルを小さく切りよく混合して二つに分割し、それぞれ加熱脱着法、溶媒抽出法の測定試料とした。

(3) 実サンプル

消防局より火災原因鑑定依頼のあった焼損物をよく混合し、加熱脱着法、溶媒抽出法の測定試料とした。

2. 分析方法

(1) 加熱脱着法

標準試料 1 μ L またはサンプルをパージ容器に取り、80 で加熱して捕集管に吸着させたものを熱脱離して GC/MS に注入して分析した (図 1)。

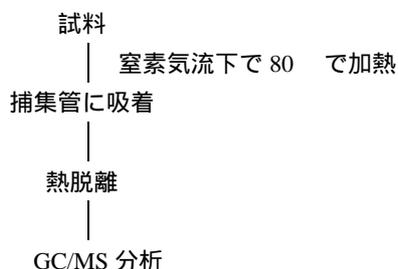


図1 加熱脱着法による鉱物油の分析方法

(2) 溶媒抽出法

標準試料は 1 μ L を GC/MS に注入し分析した。サンプルは 300mL トールピーカーに入れ、n-ペンタン 150mL を加え 30 分間超音波抽出した。抽出液をろ過し、無水硫酸ナトリウムで脱水後 1mL まで濃縮した。1 μ L を GC/MS で分析した (図 2)。

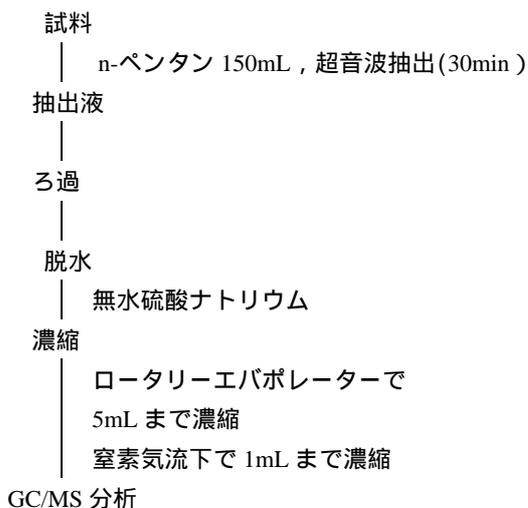


図2 溶媒抽出法による焼損物中の鉱物油分析方法

2. 使用機器および測定条件

(1) 加熱脱着法

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS)

GC-17A/GCMS-QP5050A (島津製作所)

使用カラム: SPB-1(SUPELCO)

(0.25mm \times 30m, 膜厚 0.25 μ m)

カラム温度: 40 (2min) - 10 /min - 280 (2min)

注入口温度: 220

インターフェイス温度: 260

キャリアガス: He(40kPa)

イオン化法: EI 法

スキャンモード: Full Scan

加熱捕集装置: ダイミツカ-マルチトリップ[®] (SUPELCO)

捕集管: Carbotrap400 (SUPELCO)

二次濃縮管: Carbotrap201 (SUPELCO)

プレヒート: 80 , 5min, 加熱捕集: 80 , 10min

捕集管加熱温度: 60 , 脱水: 10min

窒素パージ流量: 30mL/min

熱脱離装置: ACEM model 900/901-FF (SUPELCO)

窒素置換 (1min) - 捕集管熱脱離 (320 \cdot 3min)

- 冷却 \cdot 窒素置換 (1min) - 二次濃縮管熱脱離

(350 \cdot 4min)

(2) 溶媒抽出法

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS)

フィニガンマツト GCQ (サーモエレクトロン (株))

使用カラム: Ultra 1(J&W SCIENTIFIC 社)

(0.25mm \times 30m, 膜厚 0.25 μ m)

カラム温度: 40 (2min) - 10 /min - 280 (2min)

注入口温度: 300

インターフェイス温度: 275

イオン源温度: 200

キャリアガス: He(40cm/sec)

イオン化法: EI 法

注入方法: 1 分間スプリットレス

スキャンモード: Full Scan

注入量: 1 μ L

実験結果および考察

1. 標準試料についての検討

加熱脱着法および溶媒抽出法で分析した各種鉱物油 (ガソリン, 灯油, 軽油および A 重油) の TIC を図 3 に示す。低沸点成分を多く含むガソリンはいずれの方法においても 11 分までにほぼ全てのピークが検出された。これに対して灯油は加熱脱着法では 15 分, 溶媒抽出法では 19 分までに脂肪族炭化水素の特徴的なピークが検出された。軽油および A 重油はどちらの方法においてもピークパターンが類似していた。加熱脱着法では 20 分, 溶媒抽出法では 28 分までにピークが検出された。以上のことから, 加熱脱着法は溶媒抽出法と比較して高沸点成分が検出されにくい傾向を示したが, それぞれの鉱物油に特徴的なピークパターンは溶媒抽出法と類似しており, 加熱脱着法においてもガソリン, 灯油, 軽油または A 重油は識別できる可能性が高いと考えられる。

次に、より正確に識別するために加熱脱着法を用いて分析した各種鉱物油のマスクロマトグラム (MC(m/z 71, 85, 92, 106)) パターンについて検討した。各鉱物油のチャートを図4に示す。ガソリンは脂肪族炭化水素(m/z 71, 85), 芳香族炭化水素 (m/z 92, 106)とも低沸点成分が多く含まれており, TICと同様に11分までにほぼ全てのピークが検出された。ガソリンは他の鉱物油と比較してトルエン, エチルベンゼンといった芳香族炭化水素類を多く含んでいること, 脂肪族炭化水素のピークパターンが異なることから他の鉱物油と識別可能である。一方, 灯油はガソリンと異なり, 特徴的な直鎖型のピークが炭化水素が6分から14分にかけてほぼ等間隔に検出された。軽油およびA重油においても同様に直鎖型炭化水素が検出されたが, 灯油より高沸点成分を含んでいるためピークは遅いリテンションタイム(8~19)分に検出され, 灯油とは異なる。また, 灯油はキシレン, トリメチルベンゼンといった芳香族炭化水素類を軽油, A重油より多く含んでおり, これらとはMC(m/z 92, 106)のパターンが異なることから識別が可能であると考えられる。軽油およびA重油はTIC, MC(m/z 71, 85, 92,

106)とも類似しており両者の識別は困難であった。火災原因調査では放火で使用されることの多いガソリン, 灯油の検出および識別が重要と考えられるが, 以上のことから, 加熱脱着法を用いることによりガソリンおよび灯油の検出・識別が可能であると考えられる。

2. 燃焼実験および実サンプルの検討

図5および図6にゴザにガソリン, 灯油をそれぞれ添加して燃焼させたサンプルを加熱脱着法および溶媒抽出法で分析したチャートを示す。溶媒抽出法では鉱物油の成分が検出されなかったのに対し, 加熱脱着法では鉱物油に特徴的なピークパターンが見られた。このことから加熱脱着法は溶媒抽出法に比べ高感度に鉱物油を検出できることが分かった。次に図7および図8に消防局から鑑定依頼された焼損物の分析結果を示す。溶媒抽出法では他の炭化水素のピークが検出されたが鉱物油の成分は検出されなかった。一方, 加熱脱着法では灯油に特徴的なピークパターンが見られた。このように加熱脱着法を用いることにより, 実サンプルにおいて, 妨害物質の影響を受けず高感度に鉱物油を検出できることが確認された。

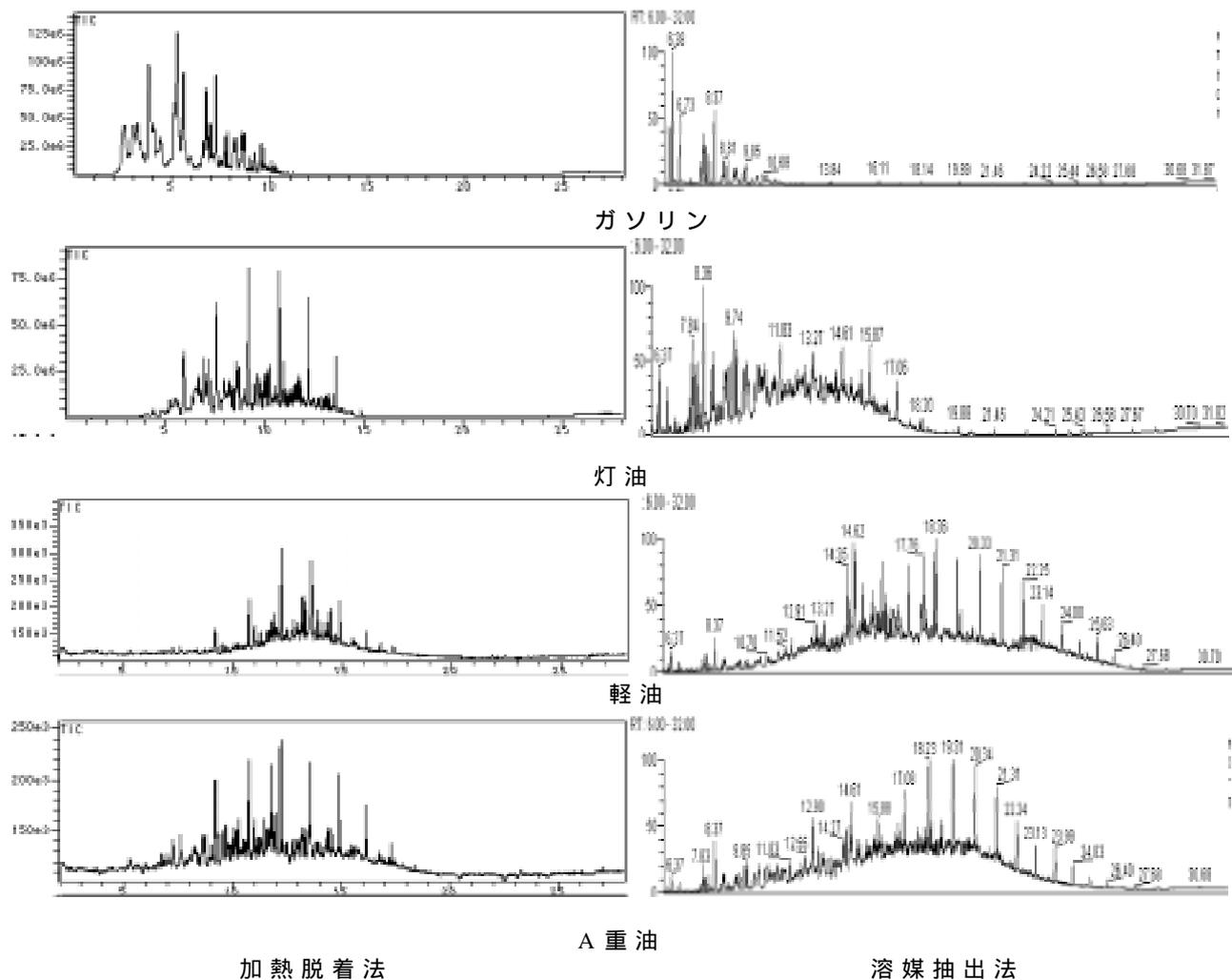
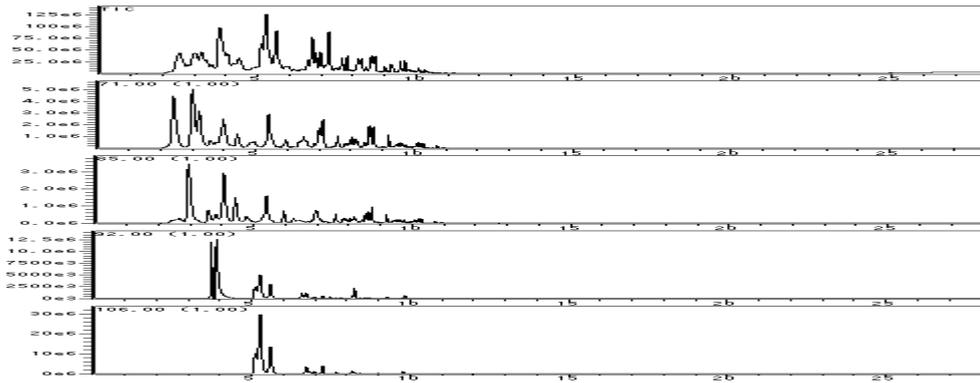
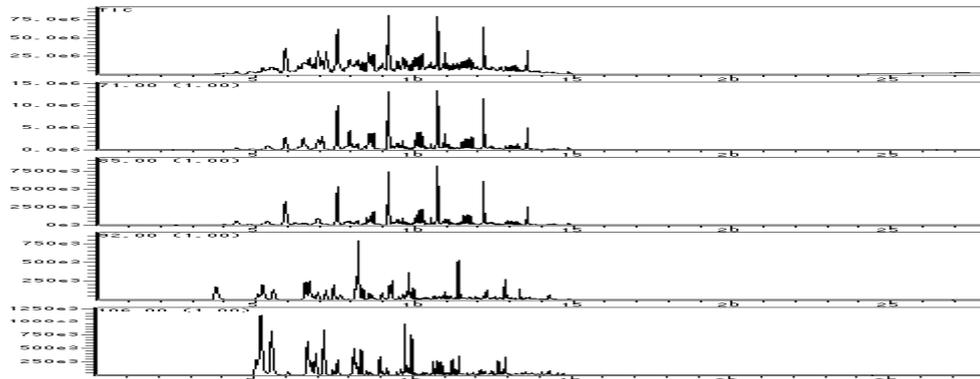


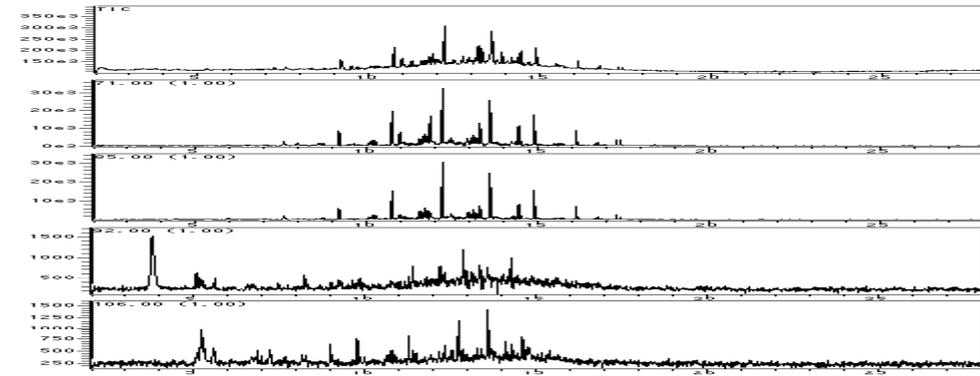
図3 加熱脱着法と溶媒抽出法のTICチャート



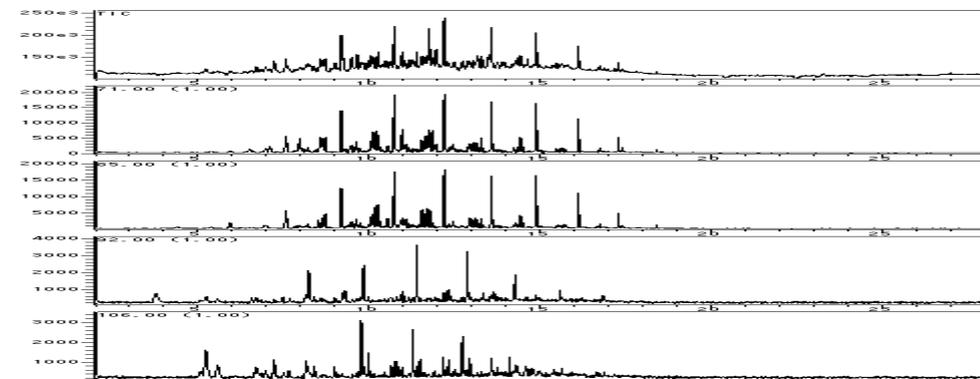
ガソリン



灯油

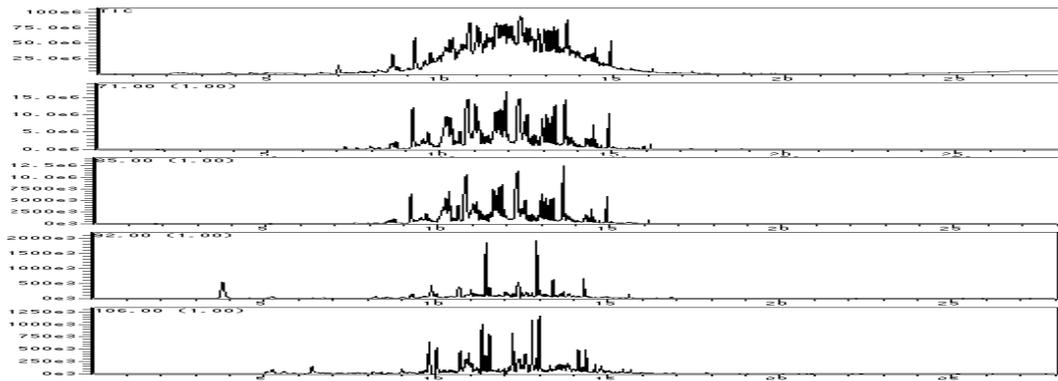


軽油

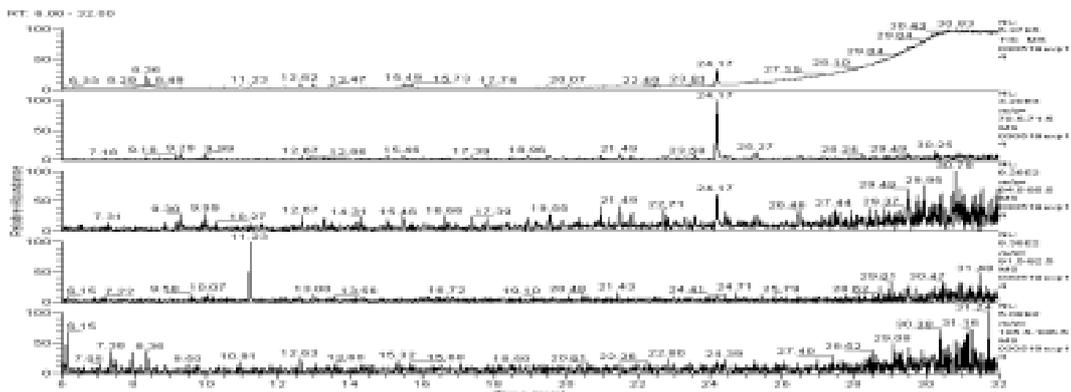


A 重油

図 4 加熱脱着 GC/MS 法による各種鉱物油の TIC・MC (m/z 71, 85, 92, 106)

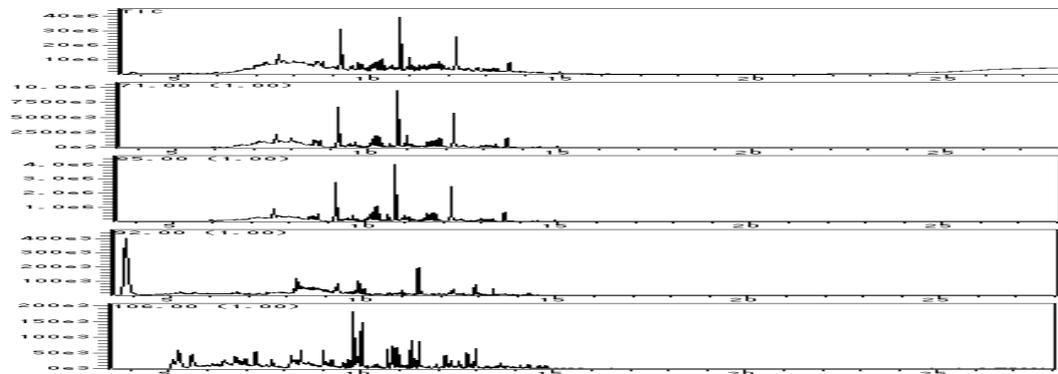


加熱脱着法

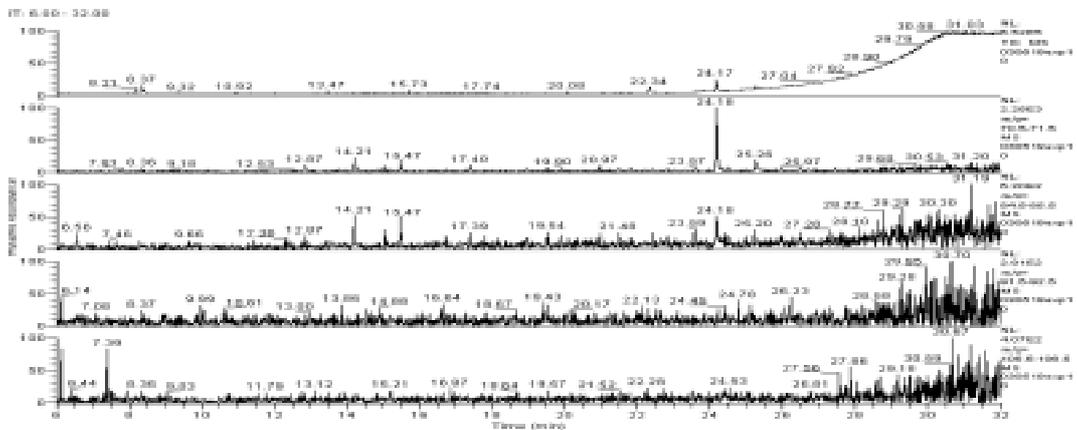


溶媒抽出法

図5 ガソリン添加後燃焼させたゴザの分析結果 TIC・MC (m/z 71, 85, 92, 106)

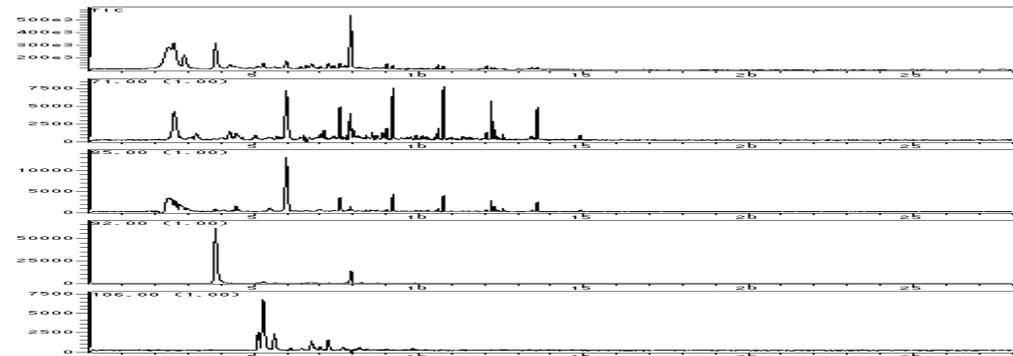


加熱脱着法

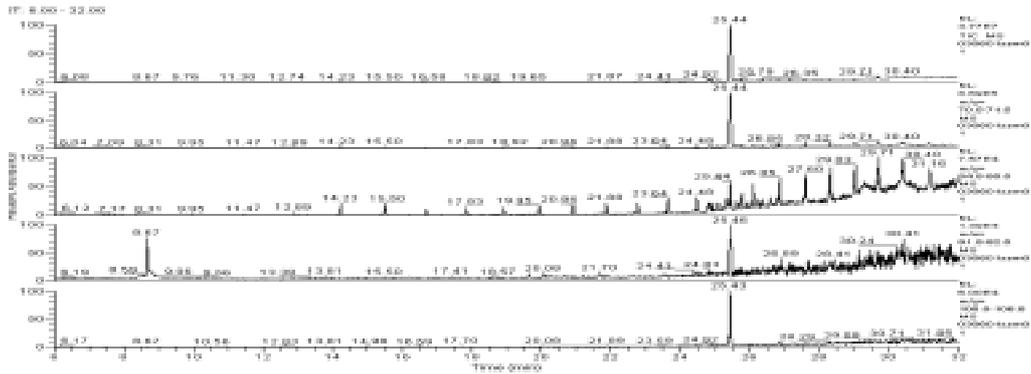


溶媒抽出法

図6 灯油添加後燃焼させたゴザの分析結果 TIC・MC (m/z 71, 85, 92, 106)

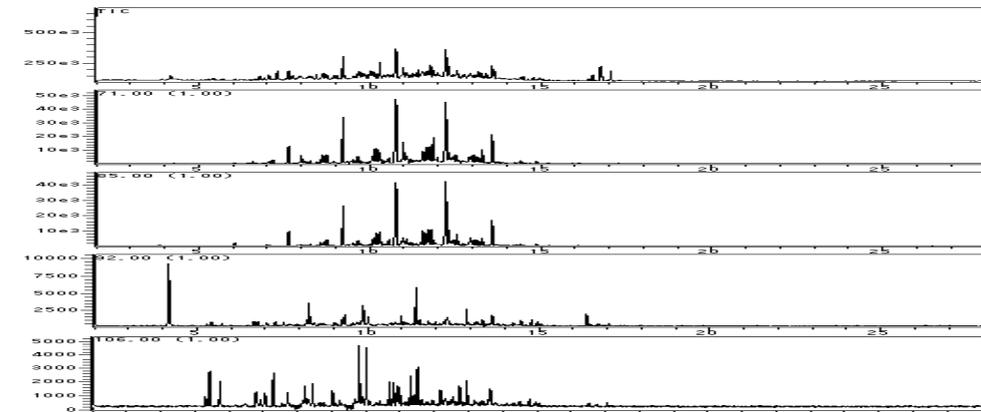


加熱脱着法

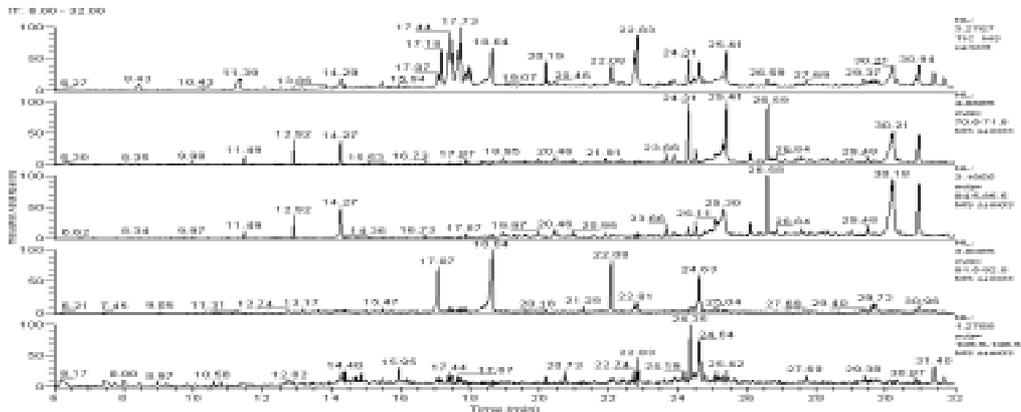


溶媒抽出法

図 7 焼損物 A の分析結果 TIC・MC (m/z 71, 85, 92, 106)



加熱脱着法



溶媒抽出法

図 8 焼損物 B の分析結果 TIC・MC (m/z 71, 85, 92, 106)

まとめ

標準試料について検討した結果、加熱脱着法は従来法である溶媒抽出法とほぼ同様のピークパターンを示した。加熱脱着 GC/MS 法によりガソリンおよび灯油の識別が可能であった。燃焼実験の結果から、加熱脱着法は溶媒抽出法に比べ高感度に鉱物油を検出できることが分かった。また、加熱脱着法を用いることにより、実サンプルにおいて妨害物質の影響を受けず高感度に鉱物油を

検出できることが確認された。

文献

- 1) 中牟田啓子外：鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討，環境化学，11，815 ~ 826，2001
- 2) 福嶋かおる外：焼損物に含まれる鉱物油の GC/MS 分析に係る検討