

ディーゼル排出ガスに及ぼす軽油性状の影響 第1報) 軽油の分析・評価法の開発

小川忠男

Fuel Effects on Particulate Emissions from D.I. Engine Part 1. Chemical Analysis and Characterization of Diesel Fuel

Tadao Ogawa

要 旨

軽油特性とパティキュレート (PM) 排出量の関係を解析する上で有効な分析法を検討した。初めに軽油炭化水素の組成を分子式レベルで明らかにし、その結果に基づいて、軽油基材の組成を効率的に分析する方法を検討した。その結果、炭化水素を沸点で分離するガスクロマトグラフィーと極性で分離する液体クロマトグラフィーの組み合わせが、軽油基材の組成評価に効率的でかつ実質的であることが判った。その他、これまで検討されてきた軽油特性を、PM生成機構と言う観点から考察した。

Abstract

Effective methods of analyzing the relationships between diesel fuel properties and particulate (PM) emissions were examined. First, the entire compositions of hydrocarbons in a diesel fuel were clarified by using their molecular formulas. Based on this clarification, the analytical methods which efficiently characterize diesel fuels were then examined. It was found that a combination of gas chromatography to separate hydrocarbons by boiling point and high-pressure liquid chromatography to separate them by polarity was most effective and efficient for characterizing hydrocarbons of many kinds of diesel fuels. The other fuel properties were also considered from the viewpoint of the PM formation mechanism.

キーワード

軽油, パティキュレート, 組成分析, 組成マップ, 性状, 沸点, 極性, HPLC, GC

1. まえがき

ディーゼル車から排出される粒子状物質 (以下, PMと略す) と環境の関係が注目される様になって以来, 軽油特性とPMの関係について, 多くの研究がなされてきた。従来, PMに関わる軽油特性として, アロマ量が一般に検討されてきた^{1~11)} が, 現在では, 環数別アロマ量に置き換え

られる傾向にある^{12~14)}。最近では, より厳密な特性^{15, 16)} も検討されている。しかしながら, 今日まで, PM量を予測できる決定的な特性または指標は報告されていない。

その原因の1つとして, これらの特性が持つ意味について, 十分吟味がなされていなかったことが挙げられる。その背景には, 軽油基材の組成における複雑さが挙げられる。ガソリンは炭素数が

5～10の炭化水素から成り、300程の異性体で構成されるのに対して、軽油は炭素数が8～24の炭化水素から成り、1万以上の異性体から構成される。この複雑な軽油の組成について、従来はパラフィン、オレフィン、アロマといったタイプ別の分析法で評価されてきた。その為、アロマ量、環数別アロマ量といった評価に含まれる炭化水素の組成について、正確な情報が無いまま、これらの特性とPM量の関係が検討されてきた。

本研究では、この様な状況に鑑み、軽油基材の組成を詳細に分析した。その結果に基づいて、PM量との関係を解析する上で有効な軽油の組成評価法を検討した。また、従来から検討されてきた軽油特性について、それらがPM生成に対して持つ意味を考察した。

2. 実験

2.1 軽油の分析法

軽油基材の分析法は得られる組成情報の詳しさによって、Table 1の様に整理される^{17～25)}。Table 1に示される分析法の多くは軽油基材の沸点²⁷⁾、極性^{18～22)}、分子量^{22, 23)}のいずれかにおける差

を用いた分離、またはそれらを組み合わせたものである。複雑な軽油基材を定性するためには、これらの特性の全て (Fig. 1) を用いる必要がある。本研究では軽油基材を分子式レベルで定性する方法として、上記3つの特性を用いる方法を検討した。即ち、薄層クロマト法 (TLC) または液体クロマト法 (HPLC) によって、軽油基材をおおまかに分離 (極性分離) した後、分離された各フラクションをガスクロ/質量分析法 (GC/MS: 沸点分離と分子量分離の組み合わせ) で定性する方法を検討した。一方、分子式レベルで定量する方法として、電場イオン化法による質量分析 (FIMS) を検討した。

2.2 軽油の定性分析

2.2.1 試料

軽油基材の分析法を検討する為の試料として、'92年の国内市販軽油を用いた。

2.2.2 TLCとGC/MSによる分析法

蛍光剤入りの分取用シリカゲル薄層プレート (Merck製 Kieselgel 60 F₂₅₄) に、市販軽油をスポットし、n-ヘキサンで展開した。そして展開されたフラクションを回収し、GC/MSで分析した。

Table 1 Analysis of diesel fuel - Analytical item and method.

Item	Average composition	Type Analysis		DBE type analysis	Molecular formula	Type analysis	Compound (Stereo isomer*)
		I (PA)	II (POA)			III (PIONA)	
Result	H/C ratio	Concentration P: Paraffines A: Aromatics O: Olefins	Concentration P: Paraffines O: Olefins A: Aromatics (Ring number)	Concentration by DBE	Concentration by mol. formula	Paraffins Isoparaffins Olefins Naphthenes Aromatics	*: The number of compounds is more than 10,000
Method	Elemental analysis NMR	FIA ¹⁷⁾ Conventional-HPLC ^{18, 19)}	HPLC ²⁰⁾ SFC ^{21, 22)} , TLC	HPLC & FIMS HR-EIMS ²³⁾	HPLC & FIMS	(NMR ²⁴⁾)	No method
Qualitative Analysis	—	○	○	○	○	△	Partially possible
Quantitative Analysis	○	○	○	△	△	△	Partially possible

Note) P: Paraffines, I: Isoparaffines, O: Olefines, N: Naphthenes, A: Aromatics
FIA: Fluorecent Indicator Adsorption chromatography
HPLC: High Pressure Liquid Chromatography
FIMS: Field Ionization Mass Spectrometry
GC/MS: Gas Chromtography / Mass Spectrometry
HR-EIMS: High Resolution Mass Spectrometry

2. 2. 3 HPLCとGC/MSによる分析法

市販軽油をシリカゲル充填カラムで分離し、紫外線 (UV, 254nm) 吸収を持つフラクションと持たないフラクションに分けて回収した。そして、それらのフラクションをGC/MSで分析した。

2. 3 軽油の定量分析

軽油基材をそのまま、ガスリザーバから導入し、FIMSで、分子イオンスペクトルを求めた。

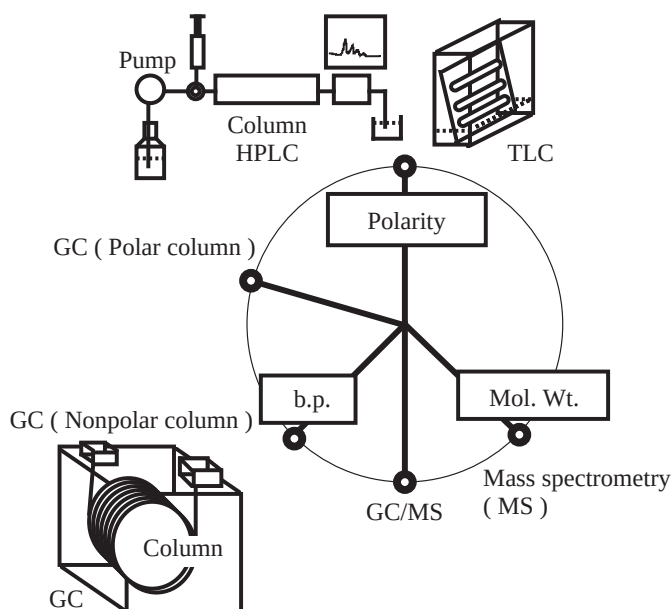


Fig. 1 Analytical methods for diesel fuel.

3. 結果

3. 1 軽油の定性分析結果

3. 1. 1 TLCとGC/MSによる分析結果

市販軽油のTLCクロマトグラムをFig. 2に示す。移動度 (Rf) で 0.1~0.9の間に、極性が異なる11のフラクション (F1~F11) が検出された。これらのフラクションのGC/MS分析の結果の一例として、フラクションF6のマスキロマトグラムをFig. 3に示す。フラクションF6の主成分はアルキルナフタレンとアルキルジベンゾチオフェンである。これらの結果を要約したものをFig. 2の右に示す。各フラクションから100以上のピーク (1本のピークには、複数の異性体が含まれる) が検出され、極性の低いフラクションから高いフラクションまでの組成が明らかになった。

3. 1. 2 軽油の組成マップと3次元組成モデル

次に、この複雑な軽油基材の組成を表現する方法を検討した。上記の分析で軽油炭化水素の組成を分子式レベルで得ていることに着目し、Fig. 4に示す様に、炭化水素の炭素数を横軸に、水素/炭素 (C/H) 比を縦軸に取ったマップ上に示す方法を見い出した^{2,6)}。Fig. 4において、軽油基材の主成分であるパラフィン是不飽和度 (DBE) が0のプロット群で示され、軽油中に微量含まれるア

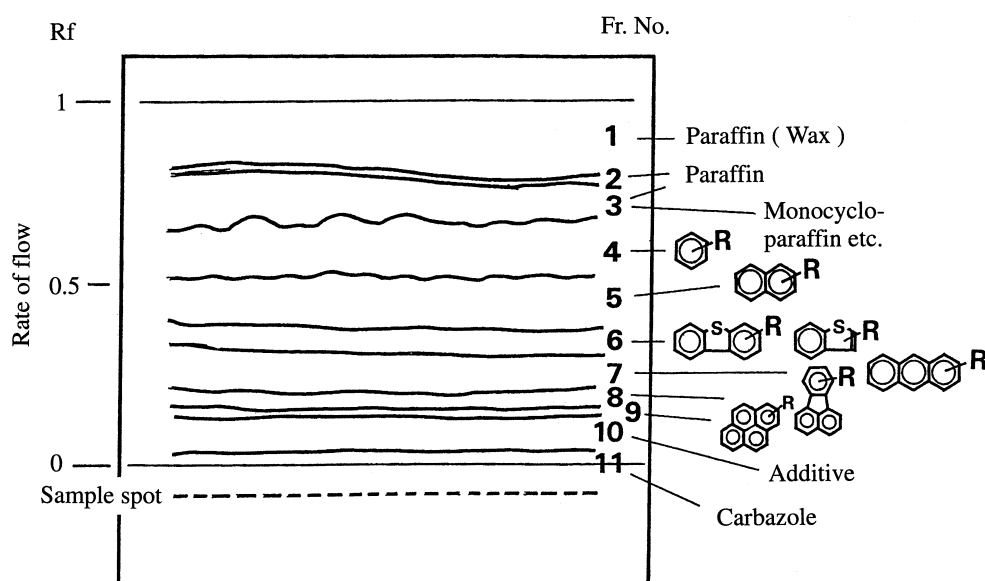


Fig. 2 TLC chromatogram & GC/MS results.

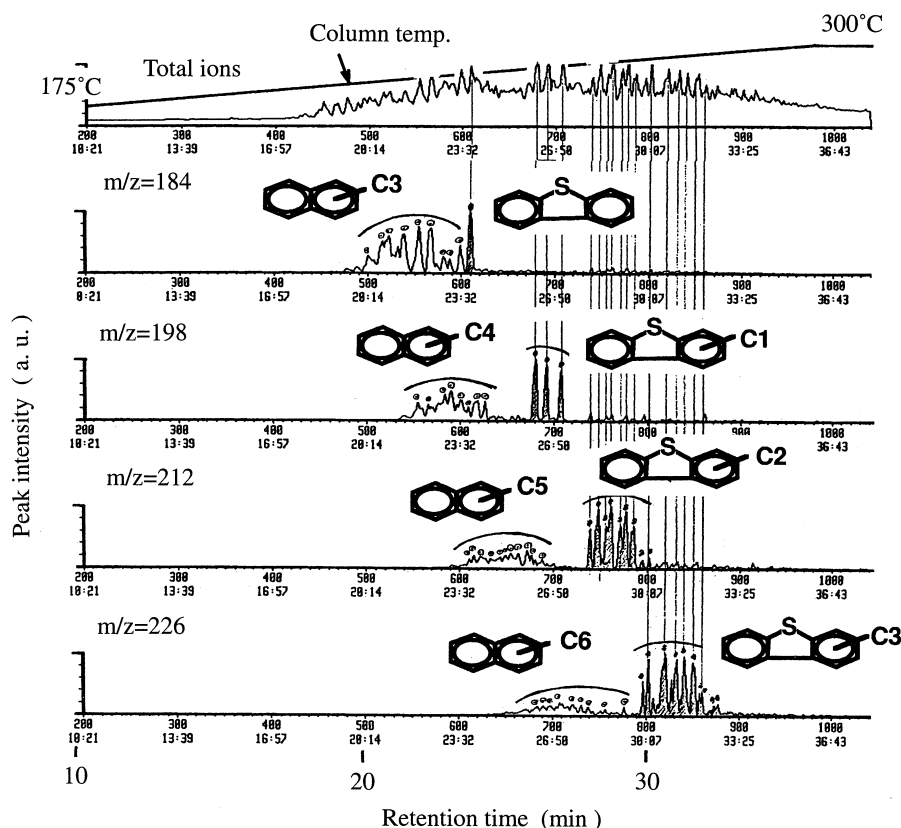


Fig. 3 GC/MS results of TLC fraction F6.

ルキルアントラセンはDBEが13のプロット群で示される。なお、各分子式の炭化水素の量は、Fig. 5に示される様に、マップの面に対して垂直方向にプロットされる。後述する様に、この図を用いることによって、従来検討されてきた軽油特性についての考察が容易となる。

3. 1. 3 HPLCとGC/MSによる分析結果

前処理によって硫黄化合物を予め除いた市販軽油を、HPLCで分離した。そのUVクロマトグラムをFig. 6に示す。Fig. 6に示される様に、5分画して回収したアロマ分 (F1~F5) をGC/MSで分析した。その結果をFig. 7に示す。アロマフラクションのF1には、主成分のアルキルベンゼン (DBE = 4) に加えて、アルキルジヒドロナフタレン (DBE = 5), アルキルテトラヒドロナフタレン (DBE = 6) が含まれ、炭素数で24までの炭化水素が含まれている。その他のフラクションについても同様に、DBEが異なる複数のグループの炭化水素が含まれている。さらに、同じDBEの炭化水素 (但し、炭素数は異なる) が複数のフラクションに分布し

ていることも判る。即ち、HPLCのみによる分離では、軽油炭化水素を不飽和度別に分離することは、不可能であることが判った (その詳細については、後に述べる)。

以上、TLCとGC/MSの組み合わせ、またはHPLCとGC/MSの組み合わせによって、軽油基材を分子式レベルで定性できることが判ったが、いづれの組み合わせにおいても、不飽和度別の量の比較は困難であることが判った。

3. 2 軽油の定量分析結果

3. 2. 1 軽油組成と沸点分布、極性分布の関係

軽油の分析において、沸点別の分離を行うGC法は、Fig. 4(c)で示される様に、沸点Windowを低沸点側から、高沸点側へスキャンしていることに相当する。この沸点Windowには不飽和度で0~13の炭化水素が含まれる。一方、極性別の分離を行うHPLC法においては、Fig. 4(d)で示される様に、極性Windowを低極性 (パラフィン) 側から高極性 (多環アロマ) 側へスキャンしていることに相

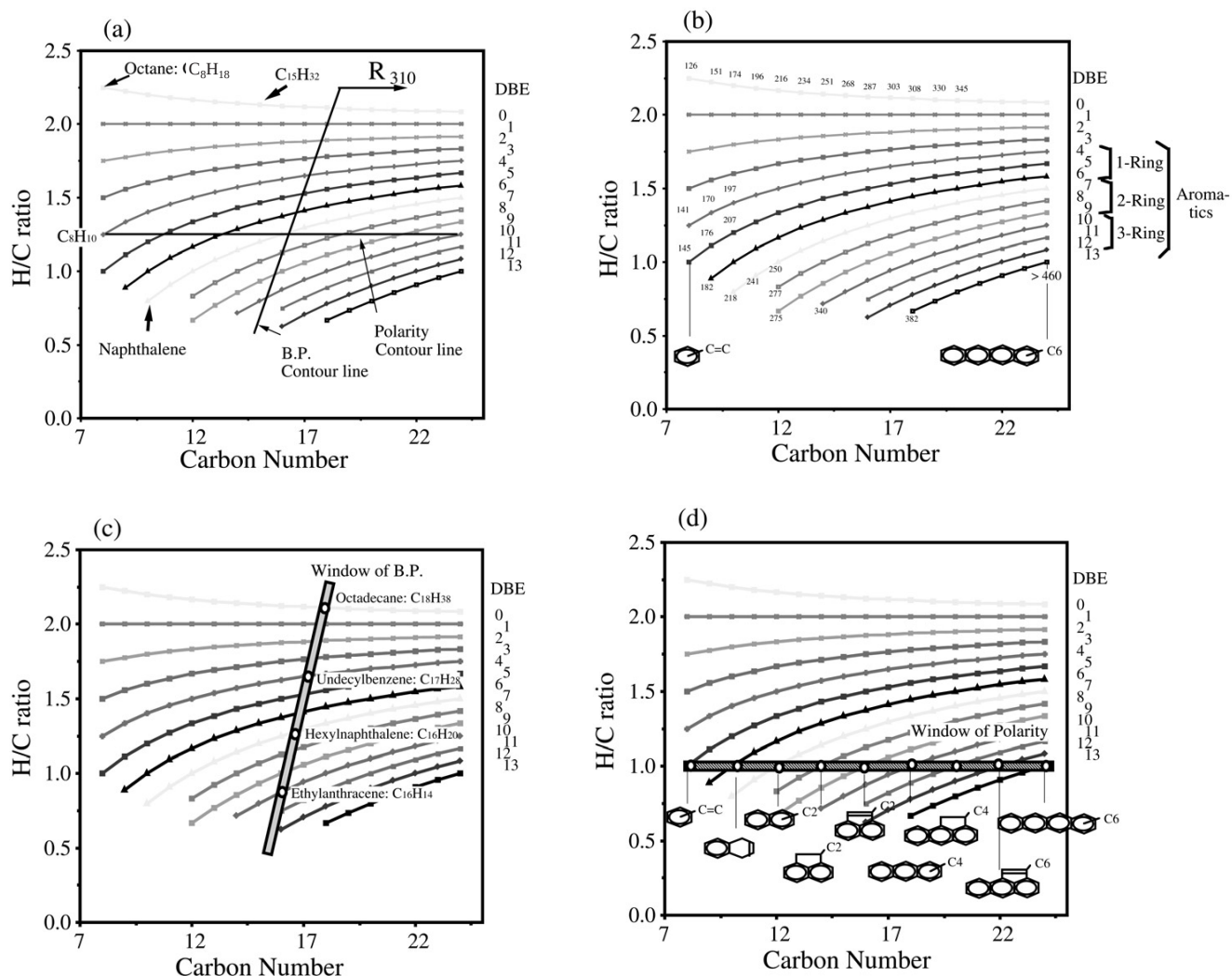


Fig. 4 Compositional map of diesel fuel.
 (a) Contour line of B.P. and polarity and typical compounds
 (b) B.P. of typical compounds (literature)
 (c) B.P. window and typical compounds
 (d) Polarity window and typical compounds

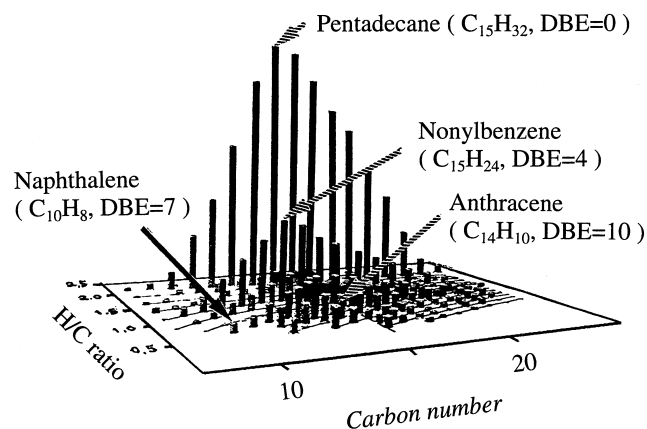


Fig. 5 Compositional map of diesel fuel.

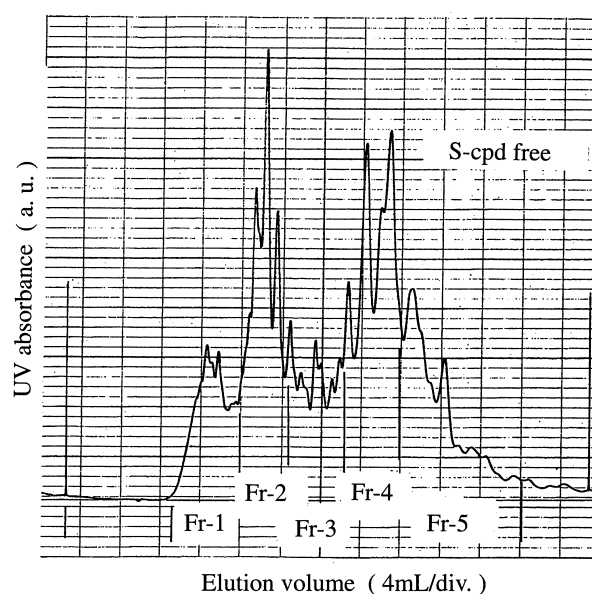


Fig. 6 Fractionation of Aromatics by HPLC.

当する。この極性Windowには炭素数で8~24の炭化水素が含まれる。そして、この極性Windowスキャンで炭化水素を不飽和度別に分離することは、不飽和度で1以下の炭化水素、即ち、パラフ

インとモノオレフィンまたはモノシクロパラフィンを除いて、不可能であることが判る { 例えば、Fig. 4(d)で示される様に、スチレン (DBE = 5, H/C = 1.00) とヘキシルベンズアントラセン (DBE =

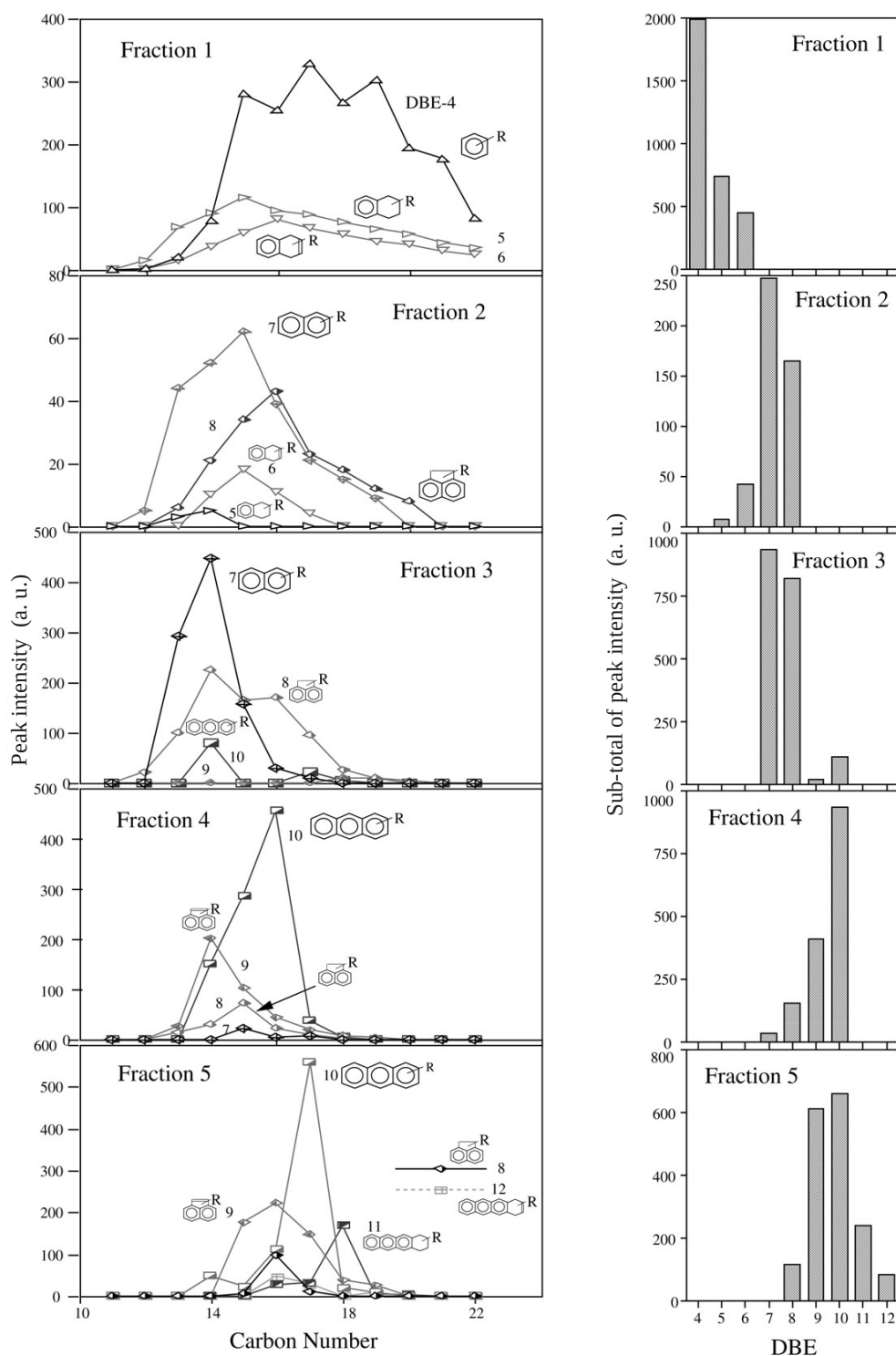


Fig. 7 Results of GC/MS of HPLC fractions.

13, $H/C = 1.00$) の不飽和度の差は8あるが、これらの極性はほぼ同じである為、極性分離のみで、両者を分離することは出来ない}。

3.2.2 定量分析における問題

軽油中の炭化水素の定量に関して、以下の問題がある。

1) TLCまたはHPLCを組み合わせた分析において、TLCまたはHPLCのいずれの方法で得られるフラクションも、低濃度(通常1%以下)の溶液として得られる。その為、GC/MSに先立って、その溶剤を除く必要がある。しかし、その際、軽油中低沸点分の揮散を避けることはできない。現在、1%程度の希薄な軽油フラクションをそのまま分析して、分子式レベルでの定量を可能にする装置は無い。

2) GC/MSにおいて、炭化水素の分子イオン感度は、その構造、分子量によって異なる。その為、軽油に含まれる全ての炭化水素を異性体(約1万以上)レベルで分離して、感度補正する必要がある。しかし、現在、その分離を可能にする手段または装置は存在しない。

3) GC分析において、水素炎イオン検出器(FID)は、炭化水素の炭素量に比例した出力を与え、ほぼ重量に比例した出力を得ることができる²⁷⁾。しかし、GCによる沸点分離においては、沸点が同じで極性が異なる炭化水素が重なって検出される。その為、従来の軽油におけるn-パラフィンを除き、GC/FIDから炭化水素の量を読み取ることは不可能である。不飽和度別の分取が可能であれば、GCで定量することができるが、3.2.1で述べた様に、TLC、HPLC等の極性分離で、DBE別の分取は不可能である。

以上、TLCまたはHPLC(共に、極性分離)とGC/MS(沸点分離と分子量分離)の組み合わせによって、異性体別の炭化水素または分子式別炭化水素の定量は不可能であると結論される。

3.2.3 FIMSによる分析

物質をソフトにイオン化して、主に分子イオンを生じる電場イオン化(FI)法は混合物試料の分子量測定に有効な方法である。しかし、この方法を軽油に適用するにあたって、次の問題がある。

1) FI法は一般に用いられている電子イオン化

(EI)法に比べて感度が約2桁低く、イオン強度の再現性が低い。従って、感度を犠牲にする高分解能測定は、イオン強度のS/Nが極めて低くなる為、困難である²⁸⁾。

2) 炭化水素の分子量、構造によって、分子イオンの生成効率が大きく異なる^{29, 30)}。また、その差は、FIエミッタの劣化によって、顕著になる³¹⁾。

以上より、FIMSは、混合物試料の分子量(整数分子量)測定及びそれらの概略量比較に適した方法と言うことができる。

従って、軽油中の炭化水素を分子式レベルで識別し、量比較する為には、(1)軽油を高分解能で測定する(但し、高分解能測定においても、オレフィンとシクロパラフィンの識別はできない)か、(2)軽油を予めHPLC等で分離し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素に分離する(不飽和度で7異なる炭化水素の整数分子量は同じである為)必要がある。しかし、(1)は、1)で述べた理由から困難で、(2)はHPLCフラクションの回収に伴う低沸点分の揮散を避けることができないことから、困難である。

以上、現在市販されている軽油を分子式レベルで識別し、定量することは不可能である。しかし、今後、普及してくると思われる深度脱硫軽油(脱硫処理の主流は水素添加)においては、DBEが4以上の炭化水素が極めて少なくなる為、高分解能での測定の必要性が低くなる。即ち、低分解能FIMSによる比較が可能となる。

Fig. 8は、現在(短期規制)の市販軽油と深度脱硫軽油のFIMSスペクトルを示す。Fig. 8(a)に示される短期規制対応の市販軽油のスペクトルにおいて $m/z = 128 + 14n$ ($n: 0 \sim 16$)のイオン群には、パラフィン(DBE = 0, 主成分)に加えて、アルキルナフタレン(DBE = 7)が含まれている。一方、Fig. 8(b)の深度脱硫軽油に見られる $m/z = 128 + 14n$ ($n: 0 \sim 10$)のイオン群には、アルキルナフタレン(DBE = 7)は含まれていない(これと並行して、行ったGC/MS分析の結果より)。深度脱硫軽油は、DBEが3以下の脂肪族炭化水素が主成分で、特に、DBEが1~3の炭化水素が多いことが判る。これらDBEが1~3の炭化水素は、水素添加による脱硫処理によって、芳香族炭化水素から生成したものと考えられる³¹⁾。

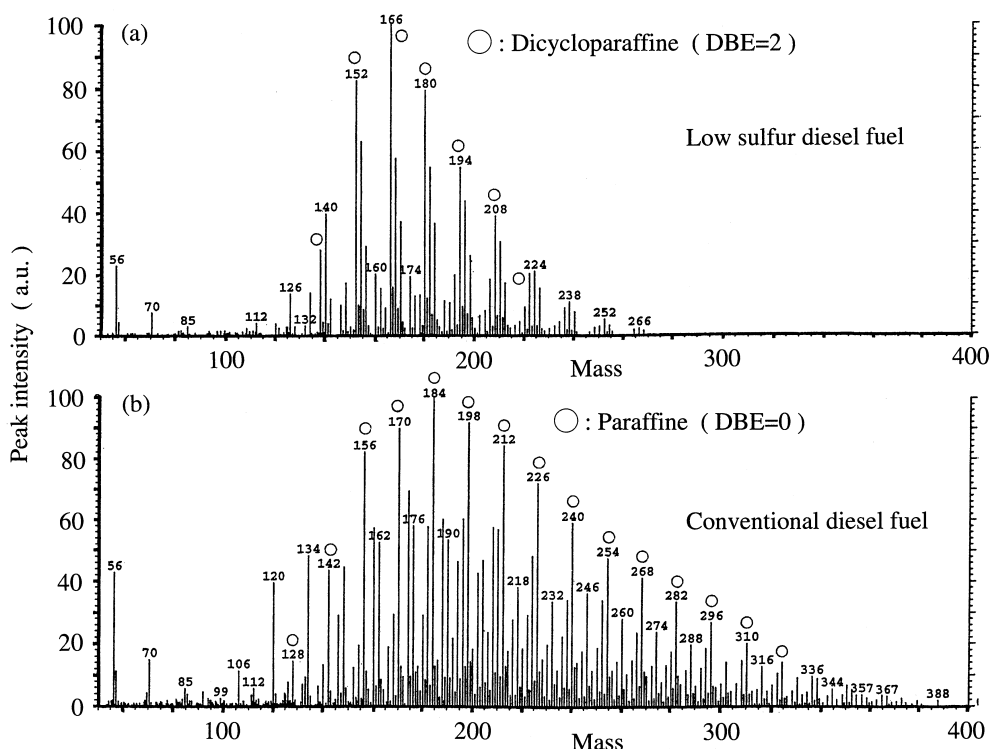


Fig. 8 FIMS spectra of diesel fuels with different sulfur content.

3. 2. 4 HPLCとGCによる組成比較

以上の検討結果に基づいて、本研究では、軽油基材を極性分布と沸点分布の組み合わせによって比較する方法を検討した。軽油の組成マップにおいて、TLCまたはHPLCによる極性別の分離は、極性が等しい（即ち、H/C比がほぼ等しい）炭化水素群をスキャンする [Fig. 4(d)] ことに相当し、GCによる分離は、沸点が同じ炭化水素群をスキャンする [Fig. 4(c)] ことに相当する。この極性分布と沸点分布の組み合わせによる軽油組成の比較は、軽油炭化水素全体をほぼ分子式レベルで比較することに相当する。

この方法で市販軽油とその蒸留残油（310℃残油）を比較した。その結果を、Fig. 9（GCによる沸点分布）とFig. 10（HPLCによる極性分布）に示す。Fig. 9より、市販軽油は炭素数14の炭化水素をピークとして分布しているのに対して、310℃残油は炭素数19をピークとして分布していることが判る。310℃残油について行ったGC/MS分析の結果から、310℃に含まれる炭化水素は、Fig. 4(a)において、310℃と示される炭化水素の集合であることが判った。一方、Fig. 10より、残油に含

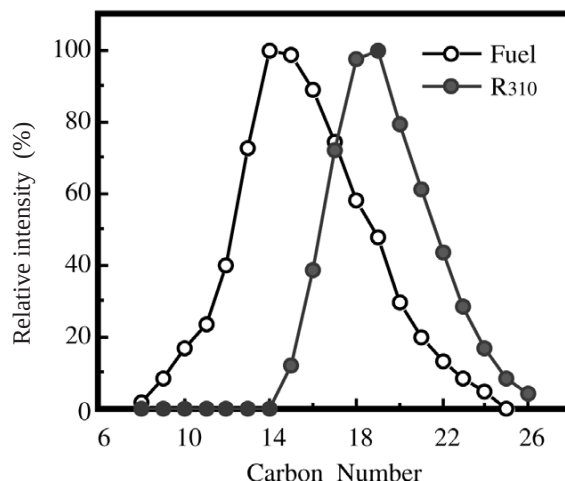


Fig. 9 Carbon number distribution of paraffin in diesel fuel, backend fraction.

まれるアルキルベンゼン（DBE = 4）のピークは、軽油そのものに含まれるアルキルベンゼンに比べて、低極性側へシフトしていることが判る。これは、310℃残油に含まれるアルキルベンゼンは、全体として、軽油中のアルキルベンゼンに比べて分子量が高く、分子内のアルキル基（極性が低い）の割合が高いと説明される（Fig. 11参照）。

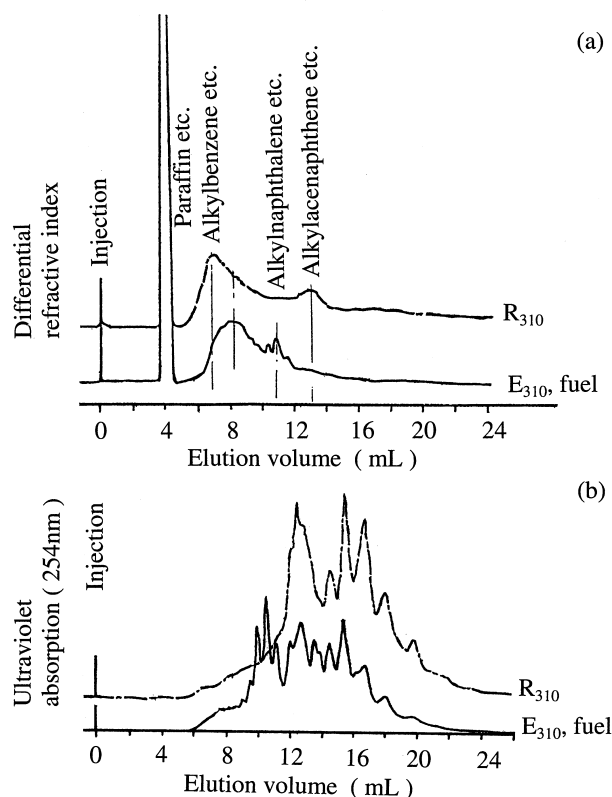


Fig. 10 HPLC chromatograms of diesel fuel, R_{310} , and E_{310} . Detector : (a) RI, (b) UV.

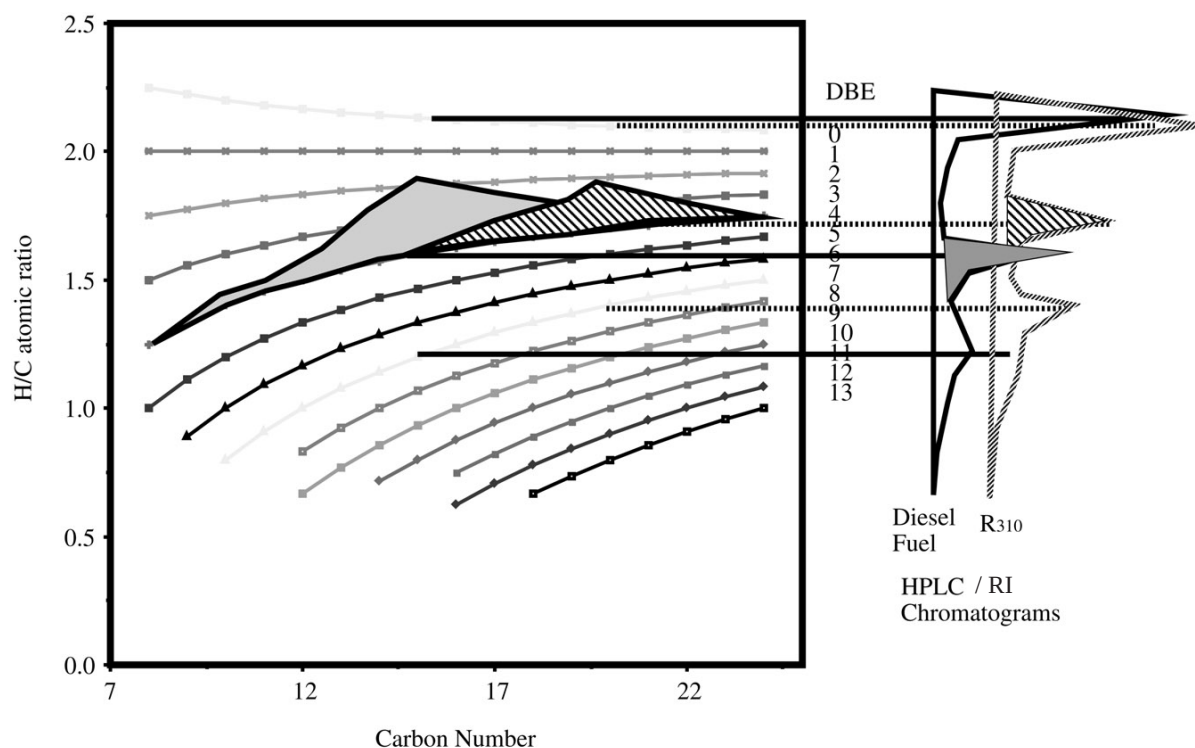


Fig. 11 Cause of shift of alkylbenzene peak in HPLC chromatograms from diesel fuel to R_{310} .

以上、多数の軽油およびその残油を分子式レベルで比較する方法として、HPLCとGCの組合わせによる評価が、迅速でかつ効率的であることが判った。

4. 考察

従来検討されてきた軽油特性について、それらが持つ意味を、Fig. 4に示す軽油の組成マップを用いて、考察した。

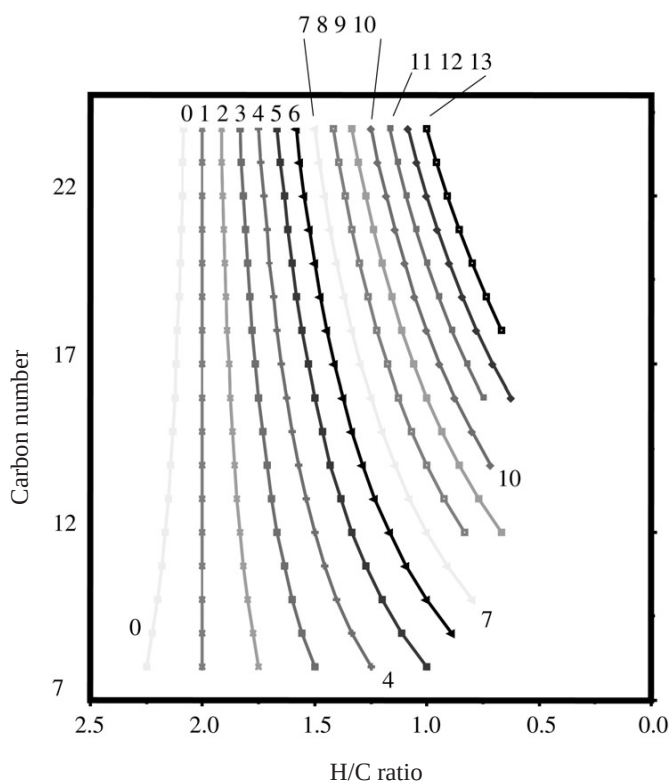
アロマ量：軽油中のアロマ分には、Fig. 4(b)に示される様に、DBEが4以上の炭化水素の全てが含まれる。これらの炭化水素には、ガソリンに相当する低沸点の成分から、潤滑油に相当する高沸点の成分まで、広範囲の沸点成分が含まれる。

環数別アロマ量：上記のアロマ分は、分子内に含まれるベンゼン環の数によって、単環アロマ分から4環アロマ分に分類される。同じアロマ環数の成分には、**Fig. 12**に示される様に、DBEで3種類の炭化水素〔例、アルキルナフタレン (DBE = 7)、アルキルアセナフテン (DBE = 8) およびアルキルアセナフチレン (DBE = 9)〕が含まれる。また、それらの炭化水素の沸点は広い範囲に分布

し、H/C比も大きく異なる。

不飽和度別量：軽油には、DBEが0～13の炭化水素が含まれる。各不飽和度の炭化水素は、不飽和度が1の炭化水素を除いて、炭素数により、H/C比が異なる。例えば、DBEが5の炭化水素（アルキルスチレン、アルキルテトラヒドロナフタレン等）

は、H/C比が1.00から1.66の間に分布する。即ち、DBEが同じ炭化水素の中には、すす（H/C=0）からの距離が異なる炭化水素が含まれている。また、DBEが同じ炭化水素の中には、芳香環炭素（熱的に安定）の数が同じでも、鎖式炭素（熱的に不安定で、着火し易い）の数が異なるものが含まれている。その為、熱的安定性の指標としても曖昧である〔例、DBEが4のエチルベンゼン（MW = 106）とオクタデシルベンゼン（MW = 330）を比較した場合、後者は鎖式炭素の割合が高い〕。



H/C比：軽油中の個々の炭化水素について、すすからの距離を示す指標である。また、H/C比は分子内の鎖式炭素の数と芳香族炭素の数の割合も反映し、不飽和度に比べて、より厳密な熱的安定性の指標となる（H/C比が低い程、芳香族性が高くなり、熱的に安定となる）。即ち、軽油の化学的な評価として、H/C比は、異性体識別に次ぐ厳密な評価であると言える。なお、軽油全体のH/C比は、元素分析または核磁気共鳴吸収法（NMR）によって求められ、所間比較も容易な値である。

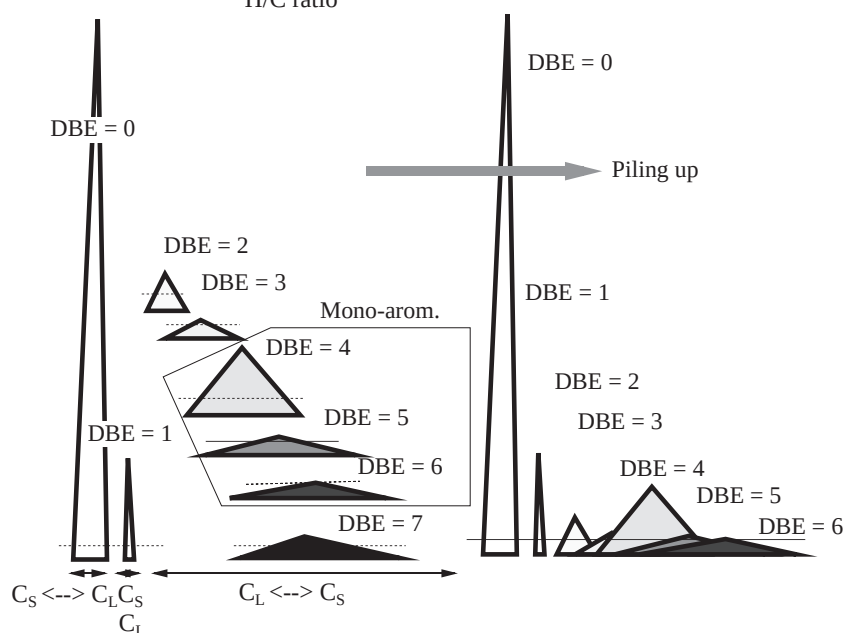


Fig. 12 Possibility of separation by No. of Aromatic-ring.

C_S: Hydrocarbon of small carbon number, C_L: Hydrocarbon of large carbon number

ところで、軽油組成をC/H比のみで評価することは不可能である。例えば、軽油中のH/C比が1.0の炭化水素に注目した場合、沸点145°Cのステレンから沸点460°Cのヘキシルベンズアントラセンまでが含まれる。PM生成量との関係を解析する上で、この様に沸点が大きく異なる炭化水素を1つのグループとして扱うことはできない。以上から、軽油基材の組成を評価するためには、少なくとも、沸点とH/C比（又は極性）の両者を用いる必要があると考えられる。

5. まとめ

PM排出量と軽油特性との関係を解析するに先立って、軽油組成の詳細を明らかにした。その分析結果に基づき、PM排出量と軽油特性の関係解析に有効な軽油の評価法を検討した。その結果、以下のことが判った。

1) 軽油基材の組成を分子式レベルで分離する方法として、HPLCとGC/MSの組み合わせで代表される、炭化水素の極性、沸点および分子量の差を用いる方法が有効である。

2) 軽油基材の詳細な組成を表現する方法として、炭化水素の炭素数とC/H比による2次元マップを用いる方法が有効である。

3) 軽油基材の組成を定量的に比較する方法として、HPLCとGCの組み合わせで代表される、極性分離と沸点分離を組み合わせた方法が有効である。

その他、従来から検討されてきた軽油特性について、それらが持つ意味を考察した結果、次のことが判った。

4) 軽油基材の組成評価法として、沸点とH/C比の組み合わせが有効である。

6. 今後

軽油の低硫黄化が更に進められると共に、アロマ分の極めて少ない軽油が市販される時代が来ると考えられる。それらの軽油に対しては、本報で検討した分子式レベルでの評価に比べて、更に詳細な評価、即ち、構造異性体の識別を含めた評価が必要になってくると考えられる。

注) 本文において、多数の異性体が存在する物質は、代表的な物質名で記した。

参 考 文 献

- 1) Khatri, N. J., Johnson, J. H. and Leddy, D. G. : "The Characterization of the Hydrocarbon and Sulfate Fractions of Diesel Particulate Matter", SAE Tech. Pap. Ser., No.780111, 24p
- 2) Bouffard, R. A. and Beltzer, M. : "Light Duty Diesel Particulate Emissions -Fuel and Vehicle Effects", SAE Tech. Pap. Ser., No.811191, 14p
- 3) Kageyama, K. and Kinehara, N. : "Characterization of Particulate Emission from Swirl Chamber Type Light-Duty Diesel Engine as a Function of Engine Parameters", SAE Tech. Pap. Ser., No.820181, 12p
- 4) Wall, J. C. and Hoekman, S. K. : "Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.841364, 42p
- 5) Barry, E. G., McCabe, L. J., Gerke, D. H. and Perez, J. M. : "Heavy-Duty Diesel Engine / Fuels Combustion Performance and Emissions -A Cooperative Research Program-", SAE Tech. Pap. Ser., No.852078, 23p
- 6) Yoshida, E., Nomura, H., Sekimoto, M. : "Fuel and Engine Effects on Diesel Exhaust Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.860619, 9p
- 7) Weidmann, K., Menrad, H., Reders, K. and Hutcheson, R. C. : "Diesel Fuel Quality Effects on Exhaust Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.8881649, 11p
- 8) Otani, T., Shigemori, M., Suzuki, T. and Shimoda, M. : "Effects of Fuel Injection Pressure and Fuel Properties on Particulate Emissions from H.D.D.I Diesel Engine", SAE Tech. Pap. Ser., No.881255, 8p
- 9) Ulmann, T. L. : "Investigation of the Effect of Fuel Composition on Heavy-Duty Diesel Engine Emissions", SAE Tech. Pap. Ser., No.892072, 19p
- 10) Fukuda, M., Tree, D. R., Foster, D. E. and Surhem, B. R. : "The Effect of Fuel Aromatic Structure and Content on Direct Injection Diesel Engine Particulate", SAE Tech. Pap. Ser., No.920110, 12p
- 11) McCarthy, C. I., Slodoeske, W. J., Sieniki, E. J. and Jass, R. E. : "Diesel Fuel Property Effects on Exhaust Emissions from a Heavy Duty Diesel Engine that meets 1994 Emissions Requirements", SAE Tech. Pap. Ser., No.922267, 23p
- 12) Burley, H. A. and Rosebrock, T. L. : "Automotive Diesel Engines Fuel Composition vs. Particulates", SAE Tech. Pap. Ser., No.790923, 12p
- 13) Bertoli, C., Del Giacomo, N., Iorio, B. and Prati, M.V. : "The Influence of Fuel Composition on Particulate Emissions of DI Diesel Engines", SAE Tech. Pap. Ser., No.932733, 10p
- 14) Tsurutani, K., Takei, Y., Fujimoto, Y., Matsudaira, J. and Kumamoto, M. : "The Effects of Fuel Properties and Oxygenates on Diesel Exhaust Emissions", SAE Tech. Pap.

- Ser., No.952349, 12p
- 15) Montagne, X., Boulet, R. and Guibet, J. C. : "Relation between Chemical Composition and Pollutant Emissions from Diesel Engines", 13th World Petroleum Congr. Forum, Topic.16
 - 16) 渋谷昌彦, 宮本登, 小川英之, 新井慶司 : "燃料中の芳香族における分子構造とディーゼル燃焼および排気特性", 日本機械学会第70期全国大会講演論文集Vol.D, (1992), 1919
 - 17) ASTM D1319, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorecent Indicator Adsorption
 - 18) Hayes, Jr, P. C. and Anderson, S. D. : "Hydrocarbon Group Type Analyzer System for the Rapid Determination of Saturates, Olefins, and Aromatics in Hydrocarbon Distillate Products", Analytical Chem., **58**(1986), 2384~2388
 - 19) Hayes, Jr, P. C. and Anderson, S. D. : "The Analysis of Hydrocarbon Distillate for Group Types Using HPLC With Dielectric Constant Detection: A Review", J. Chromatographic Sci., **26**(1988), 210~217
 - 20) 松沢貞夫, 田村光久 : "高速液体クロマトグラフィによる石油留分および残油の炭化水素タイプ分析 (第3報) 軽油留分の分析", 石油学会誌, **28**-2(1985), 156~161
 - 21) Di Sanzo, F. P. and Yoder, R. E. : "Determination of Aromatics in Jet and Diesel Fuels by Supercritical Fluid Chromatography with Flame Ionization Detection (SFC-FID) : A quantitative Study", J. Chromatographic Sci., **29**(1991), 4~7
 - 22) Wright, B. W., Udseth, H. R., Chess, E. K. and Smith, R. D. : "Supercritical Fluid Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography/Mass Spectrometry for Analysis of Copmplex Hydrocarbon Mixtures", J. Chromatographic Sci., **26**(1988), 228~235
 - 23) Galleges, E. J., Green, J. W., Lindeman, L. P., LeTourneau, R. L. and Teeter, R. M. : "Petroleum Group-Type Analysis by High Resolution Mass Spectrometry", Analytical Chem., **39**-14(1967), 1833~1838
 - 24) Lee, S. W., Coulombe, S. and Glavincevski, B. : "Investigation of Methods for Determining Aromatics in Middle-Distillate Fuels", Energy & Fuels, **4**(1990), 20~23
 - 25) 大内日出男, 大井明彦, 青山兵五郎 : "ディーゼル機関の燃料組成の改善による排出物質の低減 (第1報) 1Hおよび13C-NMRによるディーゼル燃料の構造解析", 石油学会誌, **25**-4(1982), 205~212
 - 26) Ogawa, T., Araga, T., Okada, M. and Fujimoto, Y. : "Fuel Effects on Particulate Emissions from D.I. Engine - Chemical Analysis and Characterization of Diesel Fuel", SAE Tech. Pap. Ser., No.952351, 21p
 - 27) Wang, Z., Fingas, M. and Li, K. : "Fractionation of a Light Crude Oil and Identification and Quantitation of Aliphatic, Aromatic, and Biomarker Compounds by GC-FID and GC-MS, Part 1", J. Chromatographic Sci., **32**(1994), 361~365
 - 28) Beckey, H. D. : "Principle of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry", Int. Ser. in Analytical Chem., **61**(197), 244, Pergamon Press
 - 29) Scheppele, S. E., Grizzle, P. L., Greenwood, G. J., Marriott, T. D. and Perrela, N. B. : "Detemination of Field-Ionization Relative Sensitivities for the Analysis of Coal-Derived Liquids and Their Correlation with Low-Voltage Elecron-Impact Relative Sensitivities", Analytical Chem., **48**-14(1976), 2105~2113
 - 30) Mead, W. L. : "Field Ionization Mass Spectrometry of Heavy Petroleum Fractions - Wax", Analytical Chem., **40**-4(1968), 743~747
 - 31) 浜川諭 : "質量分析計による潤滑油基油のタイプ分析", 日石レビュー, **33**-4(1991), 135~142
 - 32) 笠松喬介, 野田光則 : "電界イオン化における低オレフィン石油ナフサの炭化水素タイプ分析", 石油学会誌, **26**-5(1983), 376~375

著 者 紹 介



小川忠男 Tadao Ogawa

生年：1949年。

所属：有機分析研究室。

分野：質量分析を主とする有機分析。

学会等：日本質量分析学会，自動車技術会，石油学会会員。

1985年科学技術庁長官賞受賞。