

小型蛍光 X 線分析法を用いたオイル中の
イオウ及び塩素分析

見吉勇治, 永井宏樹, 中嶋佳秀, 宇高 忠

Sulfur and Chlorine Analysis in Oil Using a Compact
X-Ray Fluorescence Spectrometer

Yuji MIYOSHI, Hiroki NAGAI, Yoshihide NAKAJIMA and
Tadashi UTAKA

小型蛍光 X 線分析法を用いたオイル中の イオウ及び塩素分析

見吉勇治, 永井宏樹, 中嶋佳秀, 宇高 忠

(2002 年 12 月 5 日受理)

Sulfur and Chlorine Analysis in Oil Using a Compact X-Ray Fluorescence Spectrometer

(Received 5 December, 2002)

Yuji MIYOSHI, Hiroki NAGAI, Yoshihide NAKAJIMA and
Tadashi UTAKA

OURSTEX Corp.

13-20 Honmachi, Neyagawa, Osaka 572-0832, Japan

The Central Council decided to control concentration in light oil to be less than 0.005%.

Standardization of analytical technique suitable for analysis of the trace sulfur is necessary and is examined in this study utilizing XRF technique. Adoption of polarized beam optical geometry in energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer equipped with silicon drift detector and digital signal processor allows us to analyze trace sulfur and chlorine in oil with super sensitivity and high precision.

[Key words] Energy dispersive X-ray fluorescence, Polarization, SDD, Sulfur and chlorine in oil, Lower limit of detection

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan 34, P.271 ~ 276)

中央審議会は2004年までに軽油中のイオウ分を0.005% (50 ppm) 以下とすることを決めた。低イオウ分規制に対応した試験法の標準化が検討されている。そこで、光学系に偏光光学系を用いることによってイオウ及び塩素の高感度、高精度分析を可能にした。

[キーワード] エネルギー分散型蛍光 X 線, 偏光, SDD, オイル中のイオウ及び塩素, 検出下限

アワーズテック(株) 大阪府寝屋川市本町13-20 〒572-0832

1. はじめに

近年、ディーゼル車などから排出される窒素酸化物 (NO_x) や、すす・粉塵などの粒子状物質 (PM) による大気汚染の悪化が大きな社会問題となっている。これに対処するためディーゼル車やバスからの排気ガスの規制強化が打ち出された。ディーゼル車には排気浄化システム等の導入が必要とされ、これらのシステムを円滑に機能させると同時に粒子状物質を削減するために軽油中のイオウ分を低減することが不可欠となった。石油産業はこれらの要請を踏まえ、短期規制対応として1992年からイオウ分を0.2% (2000 ppm) 以下、さらに長期規制対応として1997年10月からイオウ分0.05% (500 ppm) 以下に低減した。また、粒子状物質 (PM) の軽減が社会的要請となったことを受けて、中央環境審議会は当初2002年頃に予定していた長期規制の見直しを2002年11月に行った。その結果、2007年に予定していた新長期規制の実施を2005年に前倒しするとともに、軽油中のイオウ分を2004年末までに0.005% (50 ppm) 以下とすることを決めた。これらの低イオウ分規制に対応した試験法の標準化が検討されている。

しかしながら、従来のエネルギー分散型蛍光X線分析装置では迅速な分析が可能と言う利点を持っているにも関わらず軽元素は検出効率が低くバックグラウンドが高いと言った問題のためにイオウ、塩素等の高精度、高感度分析が難しかった。

そこで、弊社のエネルギー分散型蛍光X線分析装置に偏光光学系を採用した軽元素専用機を用いることによって低バックグラウンドを実現し、これまでエネルギー分散型蛍光X線分析装置では困難とされていた軽元素領域であるイオウ及び塩素の高精度且つ高感度な分析を可能にした。

2. 装置概要

X線管には50 Wのエンドウインドウ型小型空冷式Pdを用い、1次X線を偏光光学系^{1,2)}を用いて分光・集光し励起源とした。分光結晶としてトロイダル型のHighly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG (0002))を用いた。また、X線検出器にはエネルギー分解能160 eV以下 (Mn-K α 線: 5.894 keV) のSilicon Drift Detector (SDD)³⁾を用いることによって高分解能、高計数率を実現している。検出器の冷却には液体窒素無しでペルチエ素子を用いて -10 ± 0.5 °Cの温度に制御している。計数回路にはDigital Signal Processorを用いた。分光室と試料室を4 μ mの高分子膜で仕切っているため分光室内は数 Pa程度の真空になっている。また、試料室雰囲気は大気であり、かつX線通路のヘリウムガス置換が要らず試料前処理が不要な簡便な測定を可能にしている。

3. 実験

3.1 サンプルング及び測定

Fig.1 に装置の外観図を示す。これに Fig.2 に示した弊社 SDD システムと外部電源、ノート PC を組み合わせて測定を行った。試料には石油学会認定標準試料を用いた。4 μm の高分子膜を張ったポリエチレンの容器に試料を 3cc 充填し大気中で測定した。

3.2 測定条件

空冷式 Pd ターゲットの X 線管を用い、管電圧、管電流は 25 kV-2 mA に設定した。検出器温度は -10°C で制御し、300 秒間測定した。また、試料室雰囲気は大気であり、分光室雰囲気は真空である。

3.3 データ処理

従来法の積分強度計算では裾野の両端で直線近似をしているためバックグラウンドを実際よりも多く差し引く可能性がある。(大きなピークが近くに存在する場合、影

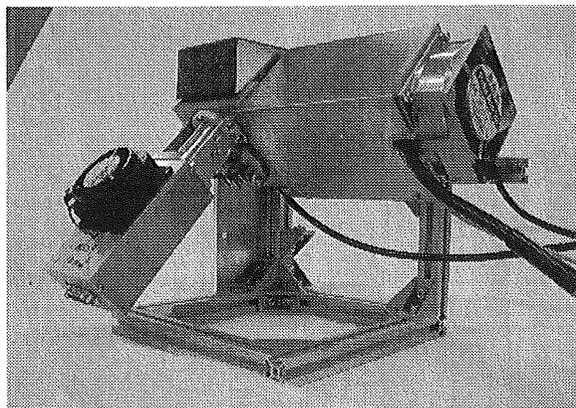


Fig.1 The picture of compact X-ray fluorescence spectrometer

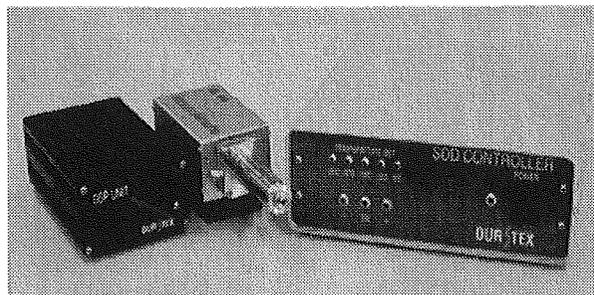


Fig.2 The picture of silicon drift detector system

響が大きい)。そこで、あらかじめブランク試料の積分強度を求めておき、この強度をバックグラウンド強度として、測定した試料の強度から差し引いた。これによってバックグラウンド強度を余分に差し引くこともなく検出下限の向上が期待できる⁴⁾。

4. 分析結果

光学系に偏光光学系を採用したことによってバックグラウンドが極めて低くなり、P/B比を向上させることが出来た。これにより今までバックグラウンドの中に埋もれていたピークが見えるようになり、微量分析が可能になった。また、Pd-L α 線(2.848 keV)を励起源としているためイオウ及び塩素の励起効率が非常に良い。プロファイルをFig.3に示す。Fig.4及び5に従来法で計算した検量線とブランク試料の強度を差し引いた検量線を示す。従来法に比べブランク試料の強度を差し引いたものは全体的に積分強度が強くなり、その結果検出下限が向上している。また、イオウ、塩素の単

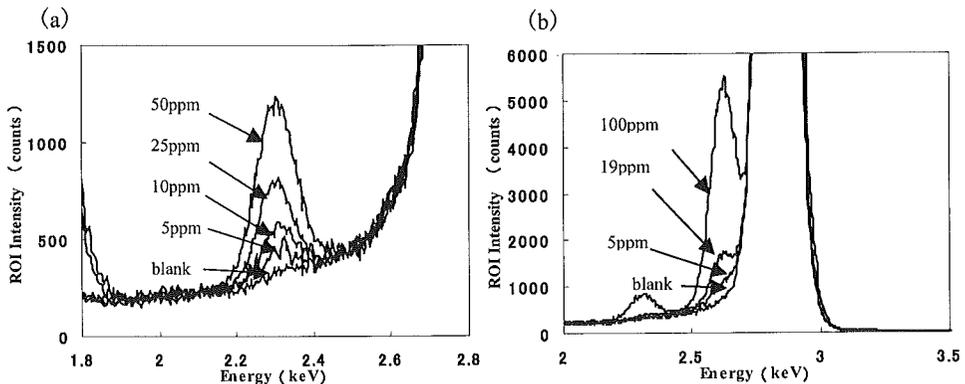


Fig.3 (a)XRF spectra of Sulfur; (b)XRF spectra of Chlorine

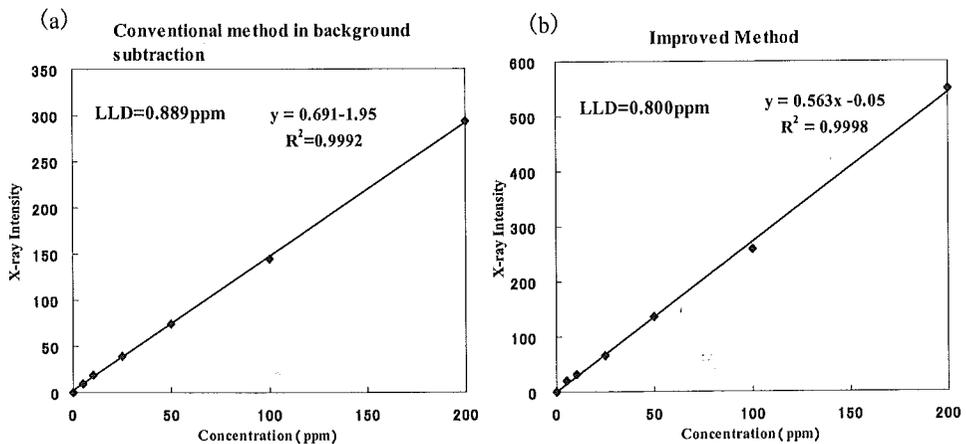


Fig.4 (a)Calibration curves for Sulfur in oil standard samples(conventional method in; (b)Calibration curves for Sulfur in oil standard samples(improved method) background subtraction)

純繰り返し精度及び試料作成再現性を Table.1 に示す。また、それぞれの検出下限を Table 2 に示す。

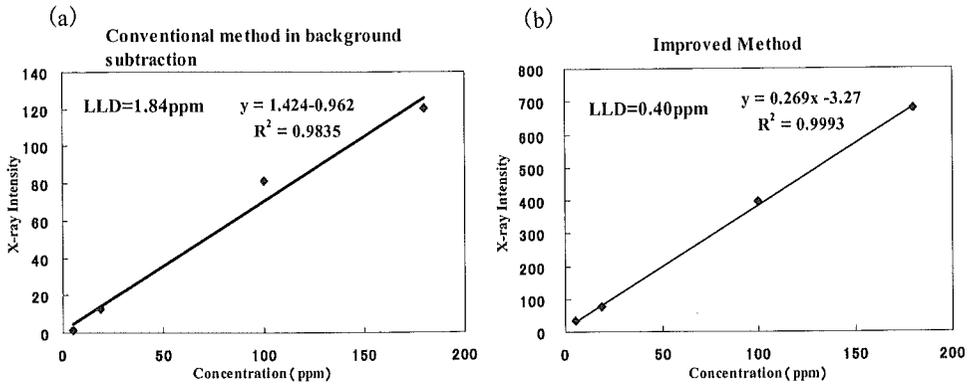


Fig.5 (a)Calibration curve for Chlorine in oil standard samples (conventional method in background subtraction); (b)Calibration curve for Chlorine in oil standard samples(improved method)

Table 1 Repeatability of simple 10 times measurement(R1) and Reproducibility of 4 times repeated sampling(R2).

n	Sulfur		Chlorine	
	R1	R2	R1	R2
1	97.860	98.341	105.190	100.742
2	98.368	98.319	107.610	97.321
3	97.623	97.860	104.638	100.089
4	98.506	99.956	107.283	105.190
5	98.371		106.591	
6	98.603		98.827	
7	100.105		101.647	
8	98.083		103.152	
9	98.779		104.359	
10	97.980		105.206	
total	984.277	394.476	1044.502	403.340
average	98.428	98.619	104.450	100.835
σ	0.653	0.689	2.548	2.823
CV(%)	0.66	0.70	2.44	2.80

Table 2 Lower limit of detection of Sulfur and Chlorine

	Sulfur	Chlorine
Conventional method in background subtraction	0.889	1.84
Improved method	0.800	0.40

unit: ppm

5. まとめ

従来のエネルギー分散型蛍光X線分析装置では難しいとされていた軽元素であるイオウ及び塩素の高感度且つ高精度な分析を行うことが出来た。また、X線検出器にSDDを用いているので液体窒素が不要であると共に試料室雰囲気が大気であるため試料前処理がいらす簡便、迅速に測定が出来る。

今後本装置は軽油、廃油中のイオウ及び塩素の高精度、簡易分析として期待される。

参考文献

- 1) R.E.Van Grieken, A.A.Markowicz: Handbook of X-Ray Spectrometry, Practical Spectroscopy Series Vol.29(Marcel Dekker, New York),(2002).
- 2) Poen S.Ong, John N.Randall: *X-Ray Spectrometry*, 7, No.4, 241 (1978).
- 3) Peter Lechner et al.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A 377, 346 (1996).
- 4) 国谷譲治: X線分析の進歩, 33, 307 (2002).