真空式けい光 X 線分析法による重油中イオウの定量

柳ヶ瀬 健次郎*

真空式けい光 X 線分析法による重油中イオウの定量法について検討した。液体試料であるので真空にした場合いろいろの問題が生ずるが、特に X 線強度に及ぼす影響が大きい試料中気ほうの混入について検討を加えた。気ほうは試料面の照射有効面積の変化ならびに試料面を隆起させる原因となり、マイラーはくが伸張してその厚みが減少した。SK α はマイラーにより 4 μ で約 28% の吸収を受ける。したがって、これらの変動に対して試料からの散乱 X 線 CrK α を標準として使用した場合の補正効果とその限界について検討した。また、気ほうの影響をできるだけ少なくする対策として、試料を冷却後測定する方法および気ほうの大きさに応じて経験的な補正を行なう方法について検討し、イオウ分 1.00~3.73 wt% の範囲の試料で実用性のある結果を得た。

1 緒 言

重油中イオウを定量する場合に使用する特性 X 線 SK α は試料のマトリックスや装置の変動、試料表面の状態などによってその強度に影響を受けるが、著者らはこのような変動を補正するために、試料からの散乱 X 線を同時に測定しこれを内標準として使用する散乱 X 線内標準法について検討してきた¹⁾²⁾。また、X 線通路をヘリウムで置換して測定を行なう方法は多数の試料を分析するときは、ヘリウムの費用がかなりの負担となるため、真空式の分析装置を使用する方法について検討を加えた。そこで試料を容器に入れて 100 μ Hg 程度の真空のもとにおいたときの X 線強度の変化とこれに対する散乱 X 線内標準法の効果および限界について検討し、真空式による精度よい重油分析法の確立を目的として試験研究を行なった。散乱 X 線内標準法については、おもに溶液法で試料のマトリックスや装置の変動などを補正し好結果を得た由の報告^{3)~10)}がある。イオウの定量法としては、絶対法¹¹⁾や比強度法¹²⁾、内部標準添加法¹³⁾を用いた報告があるが、いずれもヘリウムふい気で測定を行なったもので、散乱 X 線を内標準に用いた報告^{14)~16)}のうち、今までに真空式の装置を使用しているものは Visapää の報告¹⁶⁾だけのようである。真空中で測定を行なう場合誤差の原因として最も問題となるのは試料中気ほうの存在で、本研究で使用した装置の構造上容器は照射面を上向きにして水平に保たれ、上方より垂直に X 線を照射する

機構となっているので、気ほうが照射面に集まって測定値に影響を及ぼす結果となる。したがって、本報では特に気ほうの影響とその対策について検討を加え試料により散乱されたクロムターゲットよりの CrK α (2.291 Å) を内標準として用いる効果を試験した。

2 装置および測定法

2.1 装 置

島津 ARL X 線カントメーター VXQ, 25000 型を使用した。X 線管は OEG-60 (薄窓) クロムターゲットである。一次 X 線は試料の上方より垂直に照射され二次 X 線を 35 度の角度で取り出す機構となっている。試料の X 線照射面積は約 24 mm ϕ で照射面は 4 μ のマイラーはくで被覆した。

2.2 測定法

測定条件を Table I に示す。イオウの特性 X 線は SK α 5.373 Å, 内標準としては試料からの散乱 X 線 CrK α 2.291 Å を用いた。測定値 (SK α /CrK α) は CrK α の強度を標準として定まる一定時間積分して得られる値とした。また、SK α , CrK α 個々の測定値は、試料とは別にとりつけられた外部標準物質 (銅-亜鉛合金) に試料と同時に X 線照射し発生する X 線を直接検出して、この強度を標準とする外部標準法により求めた。使用した重油試料は B および C 重油 (粘度 JIS 規格, 20~150 cst 50°C) でイオウ分 1.00~3.73 wt% の範囲のものである。また、検量線用の標準試料および精度比較に用いた試料の化学分析値は JIS ポンプ法¹⁷⁾によるものである。

* 九州電力株式会社総合研究所：福岡市塩原アイゾ

Table I X-ray instrumental conditions

Primary X-ray source	Machlett OEG 60G (Cr target)		
Excitation	40 kV 20 mA		
X-ray path	Vacuum $\leq 100 \mu$ Hg		
Integration time	60 sec		
	SK α	CrK α	External standard
Crystal	4'' NaCl	4'' LiF	—
Detector	Ne exatron (Be)	Ar multitrion	Ar multitrion

3 実験および結果

3.1 気ほうの影響

現在使用している試料容器（構造は既報²⁾の Fig. 1 参照）では、重油がかなり粘性であるのでいかに注意深く試料の充てんを行なっても微小の気ほうは混入する。そして、これが $100 \mu\text{Hg}$ 程度の真空中でその容積を増加し徐々に浮上してマイラーはく面に集まり照射面を隆起させる。その度合は、気ほうの量や浮上する速さ、表面に集まる状態など重油の種類や調製時の室温によって個個異なるもので、測定値は同一試料でも容器ごとにかなりのばらつきを示すことになる。そこで通常前処理として耐真空デシケーターを真空ポンプによって排気する装置を使用し、容器に入れた重油をいったん 10^{-3} mmHg 程度の真空の場において気ほうを集め、容器裏面のせんから抜き取る操作を数回くりかえしたのちに測定を行なっているが、この方法で気ほうを完全に抜き取ることはかなりむずかしく、これには数時間を要する。したがって、気ほうの混入したままの状態での測定を行なった場合の SK α 強度が受ける影響と CrK α を標準に使用した場合の効果などの程度のものであるか検討するために、種々の形をした気ほうを含む試料について測定を行ない、気ほうを完全に抜き取った試料との強度比較を試みた。結果を Table II に示す。SK α 強度はわずかの気ほうが存在するだけでも明らかに低下を示し、特に細かい気ほうが多数存在すると最も大きく変動した。一方、CrK α を標準とした測定値は、細かい気ほうのときには変動が少なくその効果を示しているが、直径（空气中試料面における大きさ）約 1 mm 以上の気ほうが存在すればその強度は増加して無視できない誤差となる。

次に Fig. 1 は X 線照射を開始して 10 分間の連続測定値であるが、気ほうのはいった試料ではその強度が時間とともに変動し不安定な値を示している。これは照射中の気ほうの移動あるいは試料面隆起の度合の変化によるものと推察される。また、SK α 強度と CrK α 強度とではその変動率が異なり、両者の比をとっても気ほうの影響を完全には消去できないことが明らかである。ただ

Table II Influence of volume of bubbles in sample on SK α /external STD and SK α /CrK α scattering STD method

No.	External STD method		No.	Scattering STD method	
	$d \times n$	Rate of variation in measurement† (%)		$d \times n$	Rate of variation in measurement† (%)
1	0	0	1	0	0
2	$s \times 80$	-12.15	2	$s \times 9$	-0.34
3	$\left\{ \begin{smallmatrix} 0.3 \times 1 \\ s \times 100 \end{smallmatrix} \right\}$	-12.78	3	$\left\{ \begin{smallmatrix} 0.7 \times 1 \\ 0.2 \times 1 \end{smallmatrix} \right\}$	+1.04
4	0.5×1	-6.88	4	0.5×1	+2.19
5	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1.0 \times 1 \\ s \times 40 \end{smallmatrix} \right\}$	-8.15	5	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1.0 \times 1 \\ s \times 100 \end{smallmatrix} \right\}$	-0.30
6	$\left\{ \begin{smallmatrix} 1.5 \times 1 \\ s \times 11 \end{smallmatrix} \right\}$	-5.68	6	1.0×1	+2.65
7	2.5×1	-3.04	7	$\left\{ \begin{smallmatrix} 3.0 \times 1 \\ s \times 19 \end{smallmatrix} \right\}$	+5.43
8	$\left\{ \begin{smallmatrix} 3.0 \times 1 \\ s \times 30 \end{smallmatrix} \right\}$	-7.47	8	3.0×1	+5.30
9	$\left\{ \begin{smallmatrix} 4.0 \times 1 \\ s \times 7 \end{smallmatrix} \right\}$	-4.51	9	$\left\{ \begin{smallmatrix} 4.0 \times 1 \\ 0.5 \times 1 \end{smallmatrix} \right\}$	+3.76
10	4.5×1	-4.74	10	5.0×1	+5.69

† Rate of variation in measurement = $\frac{I_0 - T}{I_0} \times 100$ (%).

where I_0 = X-ray intensity of sulfur in heavy oil without bubbles,

I = X-ray intensity of sulfur in heavy oil with one or more bubbles;

s : Small bubbles $\phi \leq 0.1 \text{ mm}$; d : Diameter of a bubble in sample (mm); n : Number of bubbles in sample

し、これは試料を容器に入れなんらの前処理も行わず、そのまま測定開始した結果で、この試料容器内には測定前に直径約 1 mm の気ほう 1 個と 0.1 mm の細かい気ほう 30 個が存在し、10 分間測定後には直径約 2 mm 1 個と細気ほう約 10 個に変化した。

Fig. 1 Variation in X-ray intensity of sample containing bubbles with time

(1) SK α /external STD; (2) CrK α scattering/external STD

3.2 気ほうによる誤差の原因

以上のような気ほう存在によるばらつきの原因の一つ

として、試料面隆起のためにマイラーはくが伸びてその厚みに変化が起ることが考えられるので、この点について検討を加え次のような結果を得た。実際に容器を 10^{-3} mmHg 程度の真空中においてその伸びぐあいを測定してみたところ、気ほうの量で多少異なるが、 4μ のマイラーはくで約 5%, 6μ ではさらに伸びやすく約 10% 長くなっている事実を認めた。この変化から推測すれば、その厚みは 4μ のものではほぼ 3.6μ まで変化したことになる。この場合のX線強度変化は SK_{α} 強度で約 3~5% の増加を示したが、 CrK_{α} についてはほとんどその変化を認めなかった。Fig. 2 はマイラーはく厚みと SK_{α} , CrK_{α} 強度変化の関係を測定してみた結果であるが、Fig. 2 から明らかなように、 SK_{α} はマイラーはくによってかなり吸収されやすくわずかの厚みの違いでも影響を受けることがわかる。一方、 CrK_{α} は 25μ にいたるまでほぼ一定で、マイラーはくによりほとんど吸収を受けない。したがって、マイラーはくの厚みの変化に関しては CrK_{α} 散乱線を内標準に使用してもその補正効果は期待できないことから、無視しえない精度低下の原因となっていることが判明した。ただし、測定にはマイラーはくだけの影響をみるために安定な平板状に成形した固形アスファルト (S: 約 5.0%) 上面に各種厚さのマイラーはくを被覆して使用した。

Fig. 2 Variation in X-ray intensity with thickness of Mylar foil

(1) SK_{α} /external STD; (2) CrK_{α} scattering/external STD

3.3 気ほう補正の対策

実際に重油試料を測定する場合にはいろいろの現象が重なり合って誤差を生ずるものであるが、おもに気ほうの量や形に起因している場合が多い。このような誤差は

散乱X線内標準法を使用しても補正効果がうすいことが明らかとなったので、気ほうを完全に取り除くことも技術的に手間がかかり困難であればなんらかの方法でさらに補正を行なうことが必要となる。そこで今回は試料を容器に入れたのち、冷却して測定中の気ほうの膨張ならびに浮上をおさえる方法と各種気ほうが混入した試料を実測してその変動率から経験的に補正係数を求め、これを使用して気ほうの大きさにより補正を行なう方法の二つについてその効果を検討した。

3.3.1 冷却効果 火力発電所用燃料重油はBまたはC重油と呼ばれるものであって、いずれも温度約 5°C 以下ではきわめて粘度が高い状態となり、このときの気ほうは常温の場合と比較して浮上移動しにくいものである。この現象を利用して分析中に重油の中の気ほうを試料容器のマイラーはく面へ向かって浮上しそこに停滞することを防止することができるならば、気ほうの存在によって重油試料の有効表面が変化しないこと、および冷却によって重油中の気ほうそのものの容積も減少することなどの理由によって、気ほうが存在するときは冷却したほうが常温よりもX線強度のばらつきを少なくする効果があるものと期待して検討を加えた。重油試料容器としては既報²⁾と同じ構造のものを使用し重油を入れたのち容器マイラーはく面のほうを下向きに置いて常温常圧下で約1時間放置すれば、気ほうはすべてマイラー面より約12mm離れた上方の試料注入孔付近へ浮上する。ついでこの位置のまま容器を市販冷蔵庫の中に入れて引き続き常圧下で試料温度が 0°C に達するまで冷却し、そのあとこれを取り出して、ただちにマイラーはく面を上に向けてX線カントメーターに装入し、 $100\mu\text{Hg}$ に達するまで予備排気を行ない、次にX線を照射して分析を行なう。予備排気中はシャッターを使用して試料へのX線照射を断している。Fig. 3 はまずX線照射時間と試料温度の関係を示すものである。試料温度測定法としては、一定時間X線を照射した試料を手早く装置より取り出し、ただちにマイラー面を下にして容器の試料注入孔からアルメルクロメル熱電対を重油中へそう入し、この先端がマイラー面の中心で、かつ面から0.5mmの距離に位置する点にくるようにして、このときの温度を試料温度とすることとした。Fig. 3 によって、 0°C まで冷却後装入した試料の温度はX線照射時間の経過とともに上昇することがわかるが、このため重油の粘性が低下するので容器底部にあった気ほうはマイラー表面へ向かって浮上しやすくなるので、気ほうが表面まで浮上するに要する時間とX線照射時間の関係を調べた。この方法としては、X線をそれぞれ1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9お

Fig. 3 Variation in temperature of sample with X-ray irradiation time

(1) Sample in room temperature; (2) Cooled sample (0°C)

よび 10 分間照射した試料をただちに装置から取り出して手早くマイラー表面の気ほうの有無を観察検査した。この結果 B 重油は照射時間 4 分またはそれ以内、C 重油で 6 分またはそれ以内のものはマイラー面にまったく気ほうの存在を認めなかった。次に B 重油で 5 分またはそれ以上、C 重油で 7 分またはそれ以上の照射を受けた試料はいずれも表面において気ほうの存在を認めた。本報告の X 線照射時間は約 1 分間であるから、この検討によって、X 線強度計測中に底部気ほうがマイラー表面に移

Fig. 4 Influence of temperature of sample on intensity

(1) Sample in room temperature; (2) Cooled sample (0°C)

動し到着するおそれはまったくないことを確認した。なお、X 線カントメーターの予備排気には約 1 分であり、また装置へ入れた試料容器を内部で X 線照射中に冷却する手段はとっていない。

次に Fig. 4 は気ほうを含まない試料について X 線照射後 10 分間の X 線強度の変化である。CrK α を内標準とした場合、その測定値は 0°C 冷却試料と 20°C 常温試料との間で温度差がはなはだしいにもかかわらず 5 分以内で一定値を示した。これによって試料冷却の場合において、重油の温度変化に対して X 線強度は影響を受けないことがわかった。Fig. 5 は気ほうを含む試料を 0°C

Fig. 5 Variation in intensity of cooled sample containing bubbles with time

(1) No bubble in sample (Room temperature); (2) Cooled sample containing bubbles; (3) Sample containing bubbles in room temperature; A: Sample containing one bubble (1.5 mm ϕ) and about 60 small bubbles; B: Sample containing one bubble (5.0 mm ϕ)

まで冷却して分析したときの外部標準法および散乱X線内標準法についての測定結果を示すものである。Fig. 5 からわかるように、散乱X線内標準法においては細かい気ほうの場合、冷却すれば気ほうを含まない試料とほぼ一致した強度を示し、冷却効果が認められる。しかしながら、気ほうが大きくなるほど冷却によってその影響をおさえる効果が少なくなっている。また、Fig. 5 の外部標準法による SK_{α} 強度との比較で明かなように、 CrK_{α} を内標準とした測定値のほうが気ほうの影響が若干少ないことも示されている。

3.3.2 気ほうの大きさによる補正 Fig. 6 は各種の気ほうを含む試料についてそのX線強度を測定し、気ほうを完全に除いた試料の強度に対する変動率を求め、こ

Fig. 6 Variation in X-ray intensity with volume of bubbles in sample

○ SK_{α}/CrK_{α} scattering of sample containing two or more bubbles; ● SK_{α}/CrK_{α} scattering of sample containing one bubble; △ SK_{α} /external STD of sample containing two or more bubbles; ▲ SK_{α} /external STD of sample containing one bubble

れを気ほうの大きさ（空気中で容器表面における直径 mm）別に整理したものである。すなわち、外部標準法と散乱X線内標準法による変動率の比較を示したが、同一試料でも相当のばらつきを示すことがわかる。また、外部標準法による SK_{α} 強度は細かい気ほうの場合に最も変動が大きい。 CrK_{α} を標準とした測定値は気ほう直径 2~4 mm 程度のときに強度増加が著しいが、細かい気ほうについては変動率も小さくその補正効果が認められている。さらに、測定値は気ほうの量や照射時の動きにも影響されるので、気ほうが多数の場合は安定性に乏しいが、集まって1個の気ほうとなった試料の場合、かなり安定した値を示し再現性も認められた。したがって、これを補正係数で表わすと Fig. 7 に示すような気ほうの直径に対する一定の補正曲線を得ることができ、

Fig. 7 Correction curve for the samples containing one bubble

Table III Comparison of results

No.	Chemical analysis S (%)	External STD method		Scattering STD method ^{a)}					
		Uncorrected		Uncorrected		Corrected [†]		Cooled sample ^{††}	
		X-ray analysis S (%)	Difference ^{b)}	X-ray analysis S (%)	Difference	X-ray analysis S (%)	Difference	X-ray analysis S (%)	Difference
1	2.95	2.78	-0.17	3.06	+0.11	2.96	+0.01	3.02	+0.07
2		2.78	-0.17	3.11	+0.16	2.95	0.00	3.00	+0.05
3		2.82	-0.13	3.09	+0.14	2.91	-0.04	2.92	-0.03
4		2.82	-0.13	3.02	+0.07	2.94	-0.01	3.01	+0.06
5		2.73	-0.22	2.97	+0.02	2.94	-0.01	2.92	-0.03
6		2.82	-0.13	3.08	+0.13	2.90	-0.05	2.98	+0.03
7		2.72	-0.23	3.00	+0.05	2.94	-0.01	3.04	+0.09
8		2.71	-0.24	2.98	+0.03	2.93	-0.02	2.92	-0.03
9		2.83	-0.12	3.06	+0.11	2.88	-0.07	3.00	+0.05
10		2.79	-0.16	3.02	+0.07	2.94	-0.01	2.96	+0.01
Average		2.78	-0.170	3.04	+0.089	2.93	-0.021	2.98	+0.027
Range			0.12		0.14		0.08		0.12
Standard deviation			0.040		0.045		0.023		0.042

a) Standard intensity : CrK_{α} scattering by sample; b) Difference of chemical and X-ray results; † The values corrected by curves in Fig. 7; †† The values obtained at 0°C as mentioned in 3.3.1

これを用いて経験的な補正が可能であった。ただし 2 個以上の気ほうではばらつきが多く、1 個のような一定の補正曲線を得ることはできなかった。

3・4 分析精度比較

以上の方法を用いて実際に重油試料の分析を行なった結果を Table III に示す。外部標準法と散乱 X 線内標準法の精度比較ならびに冷却法、気ほうの大きさにより補正した場合の精度を比較したものである。これは 10 個の容器に同一試料を入れ、それぞれの方法で測定を行なった結果であり、使用した検量線は Fig. 8 に示した。

Fig. 8 Working curve for S in heavy oils

5 結 論

以上の結果から真空式のけい光 X 線分析法による重油中イオウ分の分析にあたって精度低下の原因として最も影響が大きいのは、気ほうの存在であり、試料の照射有効面積の変化と同時にマイラーはく厚みの減少を起こす原因となっていること、さらにこの点に関しては散乱 X 線 CrK_α (2.291 Å) を内標準として使用してもその補正効果はほとんど期待できないことなどが判明した。したがって、精度向上のためにはなんらかの方法で気ほうの影響を補正する必要があるが、今回は冷却法ならびに気ほうの大きさを測定し経験的に補正を行なう方法を試みてこの効果を認めることができた。また、今後の方向として気ほうの混入を少なくすると同時にマイラーはくの伸びをおさえるように容器の改良を行なうか、マイラーはく以外に伸びの少ない膜があればこれを使用する

か、またはマイラーはくの厚みの変化をも補正可能な SK_α に近い波長の内部標準線を使用できれば、特別の補正や冷却などの操作なくして精度の向上が期待できると考えられる。

(昭和 42 年 10 月、本会第 4 回 X 線工業分析討論会において一部講演)

文 献

- 1) 渋谷陽子, 西山英輔, 柳ヶ瀬健次郎: 本誌, **16**, 123 (1967).
- 2) 渋谷陽子, 西山英輔, 柳ヶ瀬健次郎: 同上, **16**, 440 (1967).
- 3) G. Anderman, J. W. Kemp: *Anal. Chem.*, **30**, 1306 (1958).
- 4) T. J. Cullen: *ibid.*, **34**, 812 (1962).
- 5) Z. H. Kalman, L. Heller: *ibid.*, **34**, 946 (1962).
- 6) M. L. Tomkins: *ibid.*, **34**, 1260 (1962).
- 7) 古賀守孝, 横倉清治, 内田昭二: 理学電機ジャーナル, **7**, 59 (1965).
- 8) W. W. Hauk, L. Silverman: *Anal. Chem.*, **31**, 1069 (1959).
- 9) K. R. Stever, J. L. Johnson, H. H. Heady: "Advances in X-ray Analysis", Vol. 4, p. 474 (1960).
- 10) K. G. Carr-Bion: *Analyst*, **91**, 289 (1966).
- 11) T. C. Yao, F. W. Rorsche: *Anal. Chem.*, **31**, 2010 (1959).
- 12) W. R. Doughman, A. P. Sullivan, R. C. Hirt: *ibid.*, **30**, 1924 (1958).
- 13) R. A. Jones: *ibid.*, **33**, 71 (1961).
- 14) 長谷川恵之, 梶川正雄, 岡本伸和: 本誌, **13**, 93 (1964).
- 15) C. W. Dwiggin, Jr.: *Anal. Chem.*, **36**, 1577 (1964).
- 16) A. Visapää: *Valtion Tek Tutkimuslaitos Tiedotus sarja*, **4**, 81 (1966).
- 17) JIS K 2263 (1965).

☆

Determination of sulfur in heavy oils by vacuum type X-ray fluorescence analysis. Kenjiro YANAGASE (Kyushu Electric Power Co. Inc., Research Institute, Aizo, Shiobaru, Fukuoka-shi)

The determination of sulfur in heavy oils with vacuum type X-ray fluorescence analysis was investigated by using scattered X-rays as an internal standard. Some problems relating to the conditions of heavy oils liquid in vacuum are involved in this method. It was found that the bubbles in sample gave a serious influence on X-ray intensity. This may be attributed to the unevenness of sample surface and the thickness of Mylar foil varying with expansion of bubbles in vacuum. The Mylar foil, about 4 μ in thickness, absorbs about 28% of SK_α radiation. The thickness of Mylar foil varied about 10% with expansion of bubbles in sample.

The results indicated that by a use of scattered X-rays as an internal standard, it was possible to obtain better reproducibility, and that the use of a correction method was effective to reduce the influence of bubbles on the intensity.

(Received Dec. 15, 1967)