ノ ー ト

けい光X線分析法によるピッチ
中の硫黄の定量

安田 誠二, 垣山 仁夫*

(1975 年 9 月 1 日受理)

1 緒 言

アスファルトのような重質炭化水素類を (350~450) °C で1時間加熱すると, 熱分解や熱重合反応によってピッチ状となる. 生成したピッチ中には, 原料アスファルトに含まれる硫黄分が濃縮されて数%程度含まれている. けい光X線分析法による硫黄の定量は, 重油や潤滑油などについて広範囲にわたる分析法が報告されているが^{1)~4)}, ピッチ中の硫黄の分析にけい光X線法を適用した例は見当たらない.

著者らは, ピッチ中の硫黄, 及び加熱処理過程でピッチ中に生成するメソフェース小球体を分離して得たメソカーボンマイクロビーズ⁵⁾ (MCM) 中の硫黄の定量に, 通常のけい光X線法及びポータブル RI 線源けい光X線法の適用を試みたので報告する.

2 装置及び分析法

2.1 装 置

理学電機社製 GF-S 形けい光X線装置及び同社製ポータブル RI 線源けい光X線装置 (Sメーター)⁶⁾ を使用した. X線管球はタングステン対陰極 (マークレット製 SEG-50 G), RI 線源には ⁵⁵Fe (10 mCi) を用いた.

2.2 測定条件及び分析法

GF-S 形けい光X線装置及びSメーターによる硫黄の測定条件を Table 1 に示す.

測定に供した試料及び標準試料は微粉砕した後加圧成型 (200 kg/cm²) して用い, 硫黄の分析法としては以下に示すような3種類の方法を用いた. すなわち, GF-S 形けい光X線装置を用いる場合は, (1) SK_α強度だけによる検量線法 (STD 法) 及び (2) WL_α(n=2) の散乱X線を内部標準とする検量線法 (I_s/I_w 法), Sメーターを用いる場合は (3) SK_α 強度測定による検量線法 (S

Table 1 Experimental conditions

Condition	X-F(STD and I_s/I_w)	S-meter
Excitation	W-target (40 kV, 20 mA)	⁵⁵ Fe (10 mCi)
Energy selection	EDDT crystal	Non-dispersion method
X-Ray path	Vacuum	Atmosphere
Detector	PC	PC
Integration time	40 s	40 s
Line measured	SK _α at 75.18° 2θ WL _α (n=2) at 39.31° 2θ	SK _α at 2.3 keV

メーター法) で行い, 結果を比較検討した. なお, 測定には波高分析器を用い, 強度測定は定時計数法 (40秒) を採用した. 又, STD 法と I_s/I_w 法では SK_α 及び WL_α(n=2) 強度はバックグラウンドを差し引いた値を用い, Sメーター法ではバックグラウンドの補正は行わなかった.

3 実験結果及び考察

3.1 標準試料の調製

今回分析対象としたピッチや MCM は, (85~95) wt % の炭素を含むのでその組成に近い標準試料を調製しなければならない. 最初に, 黒鉛末や活性炭などの高炭素基質に粉末硫黄を加えて標準試料を調製したが, 均一な混合が困難で成型性も悪く適当でなかった. そこで, 硫黄含量の分かったピッチ (S=7.31 wt%) を活性炭とコーンスターチ (4:1) の混合物で希釈して標準試料を調製した結果, 成型性もよく, STD 法で直線の検量線が得られた. このようにして調製した標準試料の硫黄分は, 0.75, 1.83, 3.66, 5.47, 7.31 wt% で, 炭素と水素のwt% 比 (C/H 比) は, それぞれ 16.8, 16.4, 15.5, 14.6, 13.7 であった.

3.2 分析結果の比較

同一試料から 10 個の測定試料を準備し, 先に述べた3種類の分析法により硫黄を定量しその平均値を求めた. これらの分析結果とともに JIS 燃焼法⁸⁾ による化学分析の3回の平均値及び C/H 比を Table 2 に示す. なお, 試料は No. 1~6 はピッチ, No. 7, 8 は MCM である.

3.2.1 STD 法 検量線は原点を通る直線で, 得られた分析値と化学分析値の差は -0.06~+0.10% の範囲であった. 化学分析値と比較した場合, C/H 比が小さいものが正の誤差, 大きいものが負の誤差を示す傾向にあった. 同様の傾向は重油の測定においてもみられることが Yao¹⁾ らによって報告されている. 又, 各試料とも 10 回の分析値の標準偏差は 0.008~0.026 で再現性

* 九州工業技術試験所: 佐賀県鳥栖市宿町

Table 2 Analytical results

Sample†	C/H	Sulfur (wt%)			S-meter
		Chem. anal.	X-F (STD)	X-F (I_S/I_W)	
No. 1	19.6	1.47	1.45	1.37	1.45
No. 2	13.3	6.77	6.85	6.83	6.76
No. 3	13.7	0.08	0.10	0.05	0.08
No. 4	14.3	6.82	6.80	6.80	6.75
No. 5	11.2	3.70	3.80	3.66	3.90
No. 6	18.5	1.05	1.05	0.93	1.05
No. 7	21.3	7.30	7.25	7.35	7.50
No. 8	22.1	2.88	2.82	3.10	3.02

† No. 1~6: Pitch; No. 7, 8: Meso-carbon microbeads

は良好であった。

3.2.2 I_S/I_W 法 マトリックス効果や装置の変動などを補正する目的で、散乱X線を内部標準とする方法がよく用いられる²⁾⁷⁾。用いる散乱X線は分析線 (SK_α) 波長に近いものをとるべきであるが、タンゲステンの場合 SK_α 線に近い散乱X線は十分な強度が得られなかったため、今回は $WL_\alpha(n=2)$ の散乱X線を用いて検討した。 SK_α と $WL_\alpha(n=2)$ の強度比を用いた検量線は、硫黄 3% 以上で上にわん曲した。得られた分析値と化学分析値の差は $(-0.12 \sim +0.55)\%$ と STD 法より誤差は大きかった。これらの結果から、今回内部標準として用いた $WL_\alpha(n=2)$ の散乱X線波長 ($1.5\text{\AA}$) が分析線 SK_α 波長 ($5.4\text{\AA}$) に比して大幅に離れるため、マトリックス効果の補正が有効にできないものと考えられる。

3.2.3 Sメーター法 検量線は、Fig. 1 に実線で示すように硫黄 3% 以上で上に曲がり、得られた分析値は化学分析値よりも $(0.1 \sim 0.6)\%$ 大きな値が得られた。これは試料と標準試料のマトリックスの違いによる

Fig. 1 Calibration curves for sulfur by S-meter method

ものと思われるので、硫黄の含有量が最も少ない No. 3 試料 ($S=0.08\%$) と標準試料 ($S=7.31\%$) の SK_α 強度を直線で結んで検量線を補正した (Fig. 1 の破線)。この検量線から得られた分析値は Table 2 に示すように $(-0.05 \sim +0.20)\%$ の差で化学分析値と一致した。10 回の分析値の標準偏差は $0.015 \sim 0.052$ であった。

3.3 共存元素の影響

試料 No. 6 ($S=1.05\%$) に、ニッケル、鉄、バナジウム、チタン、カルシウム、カリウム、塩素、リン、ケイ素、アルミニウムをそれぞれ 1.0 wt% になるように加え、各分析法における共存元素の影響を調べた。通常のけい光X線分析法ではほとんど影響はみられなかったが、Sメーター法でバナジウム、チタン、カルシウムの影響がみられ (2~3) 倍の分析値が得られた。これは、 ^{55}Fe による励起効率が硫黄に比べてこれらの3元素は極めて大きいため、 SK_α との重なりによって正の誤差を生ずるものと思われる。従って、試料 No. 5, 7, 8 にはバナジウム (350~500) ppm、カルシウム (20~100) ppm 含まれているため、これらの影響によって 0.2% 程度大きな分析値が得られたものと思われる。

4 おわりに

ピッチ中の硫黄を定量する場合、通常のけい光X線分析法では、散乱X線を内部標準とする方法よりも SK_α 強度だけの検量線から求めたほうが良好な結果が得られた。これに比べSメーター法は共存元素の影響を受けやすく精度も多少劣るが、取り扱いが簡単に迅速性に極めて優れている。しかし、いずれの場合も標準試料の調製法が問題で、C/H 比の異なった一連の標準試料を準備する必要がある。又、ピッチのような重質油性試料は微粉砕が困難であるので、粒度や表面状態も一定にすることができず誤差の原因になると考えられる。

文 献

- 1) T. C. Yao, F. W. Porsch: *Anal. Chem.*, **31**, 2010 (1959).
- 2) 渋谷陽子, 西山英輔, 柳ヶ瀬健次郎: 本誌, **16**, 123 (1967).
- 3) 柳ヶ瀬健次郎: 同上, **18**, 1321 (1960).
- 4) 長谷川恵之, 梶川正雄, 岡本伸和: 同上, **13**, 93 (1964).
- 5) 大井章市, 山田泰弘, 本田英昌: 炭素, **1974**, 23.
- 6) 種村 孝, 吹田 洋, 山本英宜: *Radioisotopes*, **20**, 438 (1971).
- 7) G. Andermann, J. W. Kemp: *Anal. Chem.*, **30**, 1306 (1958).
- 8) JIS M 8813 (1973).

☆

X-Ray fluorescence analysis of sulfur in pitch.

Seiji YASUDA and Hitoo KAKIYAMA (National Industrial Research Institute of Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga)

The content of sulfur in pitch was determined by a conventional X-ray fluorescence spectrometer with tungsten target X-ray tube and a portable X-ray fluorescence spectrometer with ^{55}Fe source (S-meter). The standard samples were prepared by diluting the pitch containing a known amount of sulfur ($S=7.31$ wt%) with the mixture of sulfur-free active carbon and corn starch. The samples were packed in an aluminum ring and then pressed.

The analytical results obtained from the net intensity of SK_α in a conventional X-ray fluorescence spectrometer agreed well with those obtained by chemical analysis. The internal standard method with a scattered $\text{WL}_\alpha (n=2)$ line was inapplicable to reduce the matrix effects in the samples. The S-meter method was simple and rapid to operate and the time required for analysis was faster than compared with those of any other methods. The enhancement of the SK_α intensity by vanadium, titanium, and calcium were found. This effect is probably due to the overlapping of K_α of these elements with SK_α .

(Received Sept. 1, 1975)

Keywords

Pitch

Sulfur determination

X-Ray fluorescence analysis

ガスクロマトグラフィーによる 蒸発熱の測定

吉川要三郎, 篠崎敦子, 有田喜美子*

(1975 年 8 月 4 日受理)

1 緒 言

沸点における蒸発熱のデータは多いが, 沸点以外の温度での測定例は少ない。そこで著者らは既に報告したガスクロマトグラフィーによる分子量測定¹⁾²⁾に用いたと同様の蒸気圧測定法を利用して蒸発熱を算定した。すなわち, 試料の飽和蒸気圧の温度変化を測定して蒸発熱を算定した。蒸気圧 P と絶対温度 T との関係は,

Clausius-Clapeyron の式から次のようになる。

$$\frac{\partial \log P}{\partial 1/T} = - \frac{\Delta H_v}{2.303R}$$

ここで, R : 気体定数, ΔH_v : 蒸発熱

従って, $1/T$ に対して $\log P$ を目盛り, 得られた直線のこう配から蒸発熱 ΔH_v が求められる。ここで蒸気圧 P は気-液平衡状態において気相の試料濃度に比例するから, 気相の試料濃度を定量化すれば蒸気圧が得られる。

以上の方法により, 比較的蒸気圧が高く, 又熱伝導度型検出器で検出しやすいアルコール類, メタンの塩素置換体, ベンゼンなどを選んで, その蒸発熱を測定した。結果は蒸気圧の文献値³⁾より Clausius-Clapeyron 式で求めた計算値と実験誤差範囲内で一致した。

2 実 験

2.1 試 料

メチルアルコール: スペクトロゾール

エチルアルコール: 特級, 精密分析用 99.5%

n-プロピルアルコール: 特級

iso-プロピルアルコール: スペクトロゾール

塩化メチレン: ルミナゾール

クロロホルム: 特級

四塩化炭素: 一級

ベンゼン: 特級

試料はすべて和光純薬製である。メチルアルコール, *iso*-プロピルアルコール, 塩化メチレンはそのガスクロマトグラムから不純物は検出されなかったもので市販品をそのまま使用した。その他の試料については, そのガスクロマトグラムの不純物ピークが試料の 0.5% 以下になるまで蒸留して使用した。

2.2 測定装置

測定装置は分子量測定装置とほぼ同一の装置を用いた。Fig. 1 は装置の略図である。A は試料の蒸気を飽和させるためのフラスコである。B はシリンジ C とガスサンプラー D への連結管を備えたテフロンセンである。シリンジ C はフラスコ内の飽和蒸気をガスサンプラーに送り込むために使用する。E は六方コックで回路 1 と 2 を切り替えることができる。回路 1 ではフラスコとガスサンプラーが接続し, ガスサンプラーの他端は脱水剤 (アルミナ) を詰めたガラス管を通して大気中に開放されている。この状態でシリンジを引き上げておいてフラスコ内に試料の蒸気を飽和させる。回路 2 に切り替えると, キャリヤーガスによってガスサンプラー内の試料気体がカラムに導入される。フラスコの浸っている恒温水そうは $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 以内に保った。装置の温度変化が測定値の精度に影響するので, ガスサンプラーの温度はフラスコ

* 大阪大学教養部化学教室: 大阪府 豊中市 待兼山町 1-1