高分解能けい光 X 線分析法による石炭中の硫黄の状態分析*

—昭和 48 年 11 月 6 日 講演—

東京芝浦電気株式会社 合 志 陽 一
九州電力株式会社 柳ヶ瀬 健次郎

1. 序 論

X線スペクトルを利用する分析には、様々の方法がある。最も広く使われているのは、X線回折法とけい光X線法である。後者は強力なX線を試料に照射して発生する固有X線（けい光X線）の波長から定性分析を、その強度から定量分析を行なうものである。この方法は、広く工程管理用の分析法として採用されている。その特色は、試料中の成分元素の量を迅速・非破壊で分析できるところにある。しかし、最近は、単に元素の量だけでなく、元素の存在状態別の分析、すなわち状態分析が要求されるようになってきた。本報は、けい光X線法による硫黄の状態分析の可能性を検討したもので、とくに定量的状態分析を試みた結果を報告する。

固有X線スペクトルは通常、元素に固有なもので、化学結合などの影響はうけないとされている。しかし高分解能の分光器で測定してみると、多くの線に、わずかではあるがはっきりと化学結合の影響がみとめられる。この現象はすでに Lindth ら¹⁾によって1924年に発見されている。しかし、これを分析に利用する試みはほとんど行なわれなかった。分光器の分解能不足、信号であるX線の強度不足などの技術的な原因に加えて、状態分析への要求もそれほど強くなかったためであろう。われわれは、状態分析への要求が最近多くなっていることを考え、X線スペクトル、とくにけい光X線スペクトルの化学シフトによる状態分析の可能性を検討してきた²⁾。そして、化学シフトを測定するのに適した新しい形式の高分解能二結晶分光器を考案し³⁾、それによってけい光X線法による状態分析の可能性をあきらかにした⁴⁾。

石炭中には硫黄が相当量含まれている。その硫黄がどのような存在状態にあるかを明らかにするのは、基

礎研究の立場からだけでなく、硫黄分の除去などの実用的見地からも必要なことであろう。事実、可燃性硫黄、不燃性硫黄、無機硫黄などの分析が全硫黄の分析とともに広く行なわれている。また有機物中にある硫黄に関しては、各種の有機分析の手法が試みられている。けい光X線スペクトルでは SK_{α} 線が酸化数とともにシフトすることが知られている⁵⁾⁶⁾⁷⁾。最近、それを利用してガラス中の硫黄の酸化数別の状態分析の試みが報告された⁸⁾。本報の目的は、高分解能けい光X線スペクトルを利用して、発電所などで実際に使用されている石炭中の硫黄を酸化数別に定量的に分析した結果を示し、広く批判をあおぐことにある。

2. 実 験

2.1 装 置

二結晶けい光X線分析装置：東芝 AFV 701 原型
多重波高分析器：東芝 400 CHUSCED-34802
データ処理：TOSBAC 5400 TSS

2.2 測定条件

X線管：クロム対陰極 30 kV, 40 mA
X線通路：真空
分光結晶：Ge(111)×2
検出器：ガスフロー比例計数管
試料：粉末にしアルミリングに入れてプレスし円板状に成型
測定： 2θ で 110.12° から 111.16° までの間を 199 に分割し、多重波高分析器の各チャンネルに割当て、X線強度を計数値として記憶させた。測定速度は1チャンネルあたり10秒で全領域を走査し、精度を高めるため4回ほどくり返し積算した。得られた計数値はさん孔テープによって電算機へインプットした。

2.3 データ処理

電算機へインプットされたデータは、数え落としの補正をしたのち、バックグラウンドを差し引き、最小

* 本報は一部、ICAC (International Congress on Analytical Chemistry, (1972), Kyoto.) にて発表されたものである。

二乗法による3次式のあてはめ(5点を使用)で平滑化処理を行ない⁹⁾ ピークを1として規格化する。横軸は 2θ をエネルギーに換算し3次式をあてはめて等エネルギー間隔に変える。このように整理された結果は、プロッターで図形としてとり出すとともに次にのべる波形分離のデータとする。

何本かのスペクトル線が重なっているとき、それらの各成分のエネルギー(位置)と強度を求める波形分離にはいくつかの方法がある。本報では各成分が、同じ形状で位置だけが異なるものとして処理した。数式で表現すれば(1)式となる。

$$I(E) = \sum a_i f(E - b_i) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$I(E)$: 合成されたプロファイル

a_i : i 成分の強度

b_i : i 成分の位置

$f(E)$: 単一成分のプロファイル

ここで $f(E)$ は実測のデータとして与えることができるので、実測されたスペクトル $O(E)$ と $I(E)$ の差の二乗和が最小になるように a_i と b_i を決めればよい。これは一般に非線形の問題となるが、適当な近似値のまわりに展開すれば線形化でき解法が容易になる。実際には、近似解を収束させていくために様々の工夫が必要となるが、それらの手法の詳細は別に近く発表する。ともかく、タイムシェアリングシステムを利用して計算結果を見ながら対話的にパラメーターを与えるようにすると、収束は早くなる。

3. 実験結果と考察

Fig. 1に酸化状態が異なる場合の SK_{α} 線のプロファイルを示した。プロファイルに若干の差はみとめられるが、ほとんど同じであり、位置の移動が大きいことがわかる。Table 1に各酸化状態によるシフトの値を示した。この値は今まで報告された値⁶⁾と良く一致している。

Fig. 1 Chemical shift of SK_{α} due to oxidation

Table 1 SK_{α} Chemical shift

(Na_2SC_4 : reference)

S^{2-} inorganic	-1.37 ~ -1.39 eV
organic	-1.22 ~ -1.29
S^0	-1.19
S^{4+}	-0.39
S^{6+} inorganic	0.0 ~ -0.23

実際に石炭中に存在すると考えられる硫黄の状態は、 S^{2-} と S^{6+} である。今回対象とした6種の石炭の SK_{α} スペクトルをFig. 2に示す。ほぼ同じプロファイルであるが、明らかに差がみとめられ、少なくとも2つの状態の硫黄が混在していることがわかる。2つの状態の硫黄が混在している場合に、それらの成分別の分離定量の可能性を検討した結果をTable 2に示す。試料は試薬級のチオ硫酸ソーダとダ無水硫酸ソーダを混合し、 S^{6+} と S^{2-} の比を変えたものである。最小二乗法による波形分離の結果と調合値との一致はかなり良い。系統的なバイアスがみられるが、これは、チオ硫酸ソーダ中の S^{6+} と無水硫酸ソーダ中の S^{6+} が全く同一の化学状態にはないためと、 S^{2-} のプロファイルが S^{6+} のそれとは若干異なるためと考えられる。このほか、粒度などによるX線の吸収の程度に差があるためのバイアスも考えられる。しかし、この程度の小さなバイアスであれば、高分解能けい光X線スペクトルに波形分離を適用して定量的な状態分析を行なうことは可能であると考えてよいであろう。

産地の異なる6種の石炭について上記の方法で状態分析を行なった結果をTable 3に示す。波形分離の計算ではいずれも2つの成分にわかれた。その状況をFig. 3に示す。観測されたスペクトルと、分離された各成分を合成したスペクトルは非常に良く一致し、スペクトル的には2成分であることは明らかである。また誤差も小さい。Table 3に示した標準偏差は次のようにして求めた。本実験のようにくり返し積算し、装

Table 2 Chemical state analysis of sulfur in $Na_2S_2O_3$ - Na_2SO_4 mixtures

Specimen	$S^{6+}/(S^{6+} + S^{2-})$		
	Added (%)	Found (%)	Error (%)
1	88.9	86.6	-2.3
2	78.3	73.8	-4.5
3	68.4	64.7	-3.7
4	59.0	57.9	-1.1
5	50.0	51.0	+1.0

(a) Poland (b) Matsushima (Japan)
(c) Miike (Japan)

Fig. 2 $S K\alpha$ spectra of coal

Table 3 Chemical state analysis of sulfur in coal

Coal	Total S (%)	S^{2-}		S^{6+}	
		Shift (eV)	Ratio (%)	Shift (eV)	Ratio (%)
Poland	0.63	-1.212	81.5	-0.037	16.3
Matsushima	2.94	-1.224	92.9	-0.096	4.8
Miike	3.34	-1.235	72.2	-0.017	25.5
Takamatsu	0.93	-1.194	81.1	-0.074	16.5
Karatsu	2.31	-1.229	70.1	-0.030	27.6
Kishima	2.76	-1.215	82.0	-0.082	15.6
Standard deviation		0.002	0.2	0.007	0.2
Reference : Cysteine (S^{2-})

(a) Poland (b) Matsushima (Japan)
(c) Miike (Japan)

Fig. 3 $S K\alpha$ spectra of coal resolved with respect to oxidation states

—Differences between observed spectra and synthesized spectra (sum of S^{2-} and S^{6+}) are so small that they are not visible in these figures.

置自体の安定性, 再現性が十分よいときは, X線強度の測定誤差は計数値 N によって決まり, その大きさは標準偏差で $\sqrt{N}$ である。そこで, 実測のスペクトルに標準偏差 $\sqrt{N}$ の不規則雑音をシミュレーションで重ねて, 波形分離の操作をすれば, 測定誤差が, 波形分離の結果にどの程度影響するかがわかる。全データについてこのようなシミュレーションをした結果, Table 3 中の標準偏差が得られた。これらの値は, シフト値, 強度のいずれについても十分に小さいのでス

ペクトルは、2成分に分離できるとしてよい。ここで残っている問題は、 S^{2-} と S^0 (単体の硫黄) が Table 1 に示したように、ほとんど差がないことである。現段階では、 S^{2-} と S^{6+} するよりは、 S^{2-} あるいは S^0 と S^{6+} に分類すべきかもしれないが、一般に石炭中には単体の硫黄は少ないとされているので、一応、 S^{2-} と S^{6+} の2成分に分類した。

本来ならば、ここで他の方法との相互比較をすべきであるが、著者の知るかぎりでは、石炭中の6価硫黄の分析法で確立されたものはないようである。したがって、他の方法でのチェックは行っていない。しかし混合試料での検討結果、および合成したスペクトルと実測スペクトルが良く一致していることからみて、少なくとも、石炭中の6価硫黄の定量値として意味のある数値であろうと考えられる。

石炭中に、6価硫黄がどの程度含まれているかの一般的なデータも入手できなかった。いわゆる不燃焼性硫黄と $-SO_2$ として有機物中にある硫黄の和が6価硫黄ということになるが、それらを分別あるいは含量とした定量値も入手できなかった。けい光X線法による6価硫黄の定量値の妥当性を他の立場から検討することも難しい。したがって、けい光X線法で数種の石炭を測定したところ、全硫黄中の数%から30%程度が6価硫黄に相当する結果が得られたということにとどめておく。

結論として、高分解能けい光X線スペクトルによ

り、石炭中の硫黄の酸化状態による $S K\alpha$ 線のシフトが測定でき、とくに6価硫黄を定量的に分別定量する可能性が明らかになったと考えられる。

最後に、本実験に協力された東京芝浦電気(株)総合研究所の平尾修、鈴木功、平手直之の各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) A. E. Lindth & O. Lundquist, *Ark. Mat. Astr. Fysi.*, **18**, (14), 3 (1924)
- 2) 合志陽一, 分光研究, **18**, 235 (1969)
- 3) Y. Gohshi, Y. Hukao & K. Hori, *Spectrochim. Acta*, **27 B**, 135 (1972)
- 4) Y. Gohshi & A. Ohtsuka, *ibid.*, **28 B**, 179 (1973)
- 5) A. Faessler & M. Goehring, *Naturwissenschaften*, **39**, 169 (1952)
- 6) T. Sato, Y. Takahashi & K. Yabe, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **40**, 298 (1967)
- 7) C. A. Coulson & C. Zauli, *Mol. Phys.*, **6**, 525 (1963)
- 8) J. W. Connolly & D. R. Haughton, *Amer. Mineralogist*, **57**, 1515 (1972)
- 9) A. Savitzky & J. E. Golay, *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964)

〔討 論〕

座長 中柳 靖夫 (日揮研)

座長 ここに使用した石炭の硫黄分はどれくらいか。

合志 一番少ないものでポーランドの0.63%から、多いもので三池炭の3.34%である。

宮津 (日本鋼管) $I \cdot S \cdot O$: coals of sulfur の分析法があり、これによると Total Sulfur を求め、つぎにパイライトの形の硫黄と sulfate の形の硫黄を化学的に分析し、Total sulfur との差を organic の硫黄とする。勿論厳密な定量というわけではなく、いろいろ問題はあるようであるが、一応 $I \cdot S \cdot O$ の推薦規格になっていて、近く、国際標準規格になる。もし、Sample が残っていたら、この方法で測定して比較してみるとおもしろいと思う。

日本炭の場合は、三池炭は約80%位が organic の硫黄で、あとはパイライトが多く、sulfate の形の硫黄が非常に少ない感じであった。

ただ、注意しなければならないのは、石炭を灰化して硫黄を分析し、それが硫酸塩の硫黄であるとするのは、少し問題がある。つまり、organic の硫黄が燃焼する過程で石炭中の炭酸カルシウムが分解し、カルシウムと有機硫黄が結合する。従って灰中にできている硫酸塩は有機硫黄からきているものはいくらかある。同様にパイライトは $640 \sim 650^\circ\text{C}$ で燃焼するから、それも灰中に固定されてしまう。従って、石炭中の sulfate の硫黄の定量は、灰から行なうのではなく、原炭から直接に定量しなければならない。しかし、化学的な形態別分析方法にはなかなか問題があって、今のところ信頼がおけるものが $I \cdot S \cdot O$ の方法以外にはないようである。このけい光X線で行なうという方法が確

立されれば、非常に興味がある。もう一つ興味があるのはコークス中の硫黄が、どのような形をしているかということであるが、やって見たか。

合志 コークスはまだやっていない。

宮津 コークス中の硫黄の化学的形態別分析方法は確立されていないので、コークスについても検討して欲しい。

小島(新日鉄) 他にどのような元素を測定することができるか。

合志 リン、アルミニウムなど第三周期までは測定し易いが、第二周期になると加速度的に難しくなる。また、遷移金属元素になると、別の意味の Chemical shift があり、鉄、マンガン、クロムなどが測定されている。

座長 K_{α} 線と K_{β} 線の使い方の違いは。

合志 硫黄の場合、測定から見る K_{α} と線の方が非常に強く測定し易いという予想になる。 K_{β} 線は変わり過ぎて整理しにくいということもある。一長一短であるが、 K_{β} 線の方でいろいろチェックしながら、 K_{α} 線を利用するというのが具合がよいと今の時点では考えている。

前河(北海試) 第2図、第3図で、1680 eV 位ではっきりしたピークが与えられている。これは全然問

題にしていないがどういう訳か。

合志 もともと一つの成分—単一成分—のプロファイル ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) がこの形をしているものである。

豊田(公資研) 表2で Added されたものが不均一であるために誤差が大きいのではないか。

合志 試料はかなりこまかくしているが、確かにそれを考慮に入れば誤差が小さくなると思う。

座長 第1表の硫黄のマイナス2価で、有機と、無機、の違いは明確と考えてよいか。

合志 差は認められたが、6~7種の化合物について実験しただけなので、まだ断定しうる段階ではない。30種位測定すればかなり明瞭になるであろう。有機と無機では結合の性格に差があることは容易に想像できるが、結合のイオン性の影響の理論的根拠はまだ完全には明らかになっていない。

座長 この差が確実なものとしたら、第3表の S^{2-} はほとんどの場合有機とみなしてよいか。

合志 有機 S^{2-} と無機 S^{2-} のようなわずかの差を出すにはもっと精密な測定をしなければならない。ここでは Na_2SO_4 を基準にしているが、それと試料のプロファイルを交互に繰返して何度か測定し、それを積算して両者を比較する必要がある。

Chemical State Analysis of Sulfur in Coal by High Resolution Fluorescent x-Ray Spectrometry

by Yohichi Gohshi* and Kenjiro Yanagase**

(Toshiba Research and Development Center Kawasaki, Japan*)

Kyushu Electric Power Co. Research Institute Fukuoka, Japan**)

SYNOPSIS:— Chemical states, especially oxidation states, are known to have various effects on x-ray spectra from sulfur. The effects, however, are not large and it is rather difficult to observe them with a conventional commercially available x-ray spectrometer. A high resolution two-crystal x-ray spectrometer recently constructed was used for the observation of these phenomena in order to utilize them for the chemical state analysis of sulfur in coal.

Pressed samples were excited with x-rays from a Cr target tube. Resultant fluorescent x-rays (SK_{α}) were analyzed with the two-crystal spectrometer (prototype of Toshiba AFV 701) equipped with Ge (111) or ADP (101) crystals. A gas flow proportional counter was used as a detector. Pulses from the detector were stored in a multichannel pulse height analyzer (multiscaler mode). In case of a low intensity, the

spectrometer was scanned repeatedly and pulses were accumulated several times.

The energy of SK_{α} increases with the increase of oxidation number. The spectrum from $Na_2S_2O_3$, which contains S^{2-} and S^{6+} , shows two components which correspond to S^{2-} in FeS and S^{6+} in Na_2SO_4 . This fact means that qualitative and quantitative chemical state analyses can be performed by measuring SK_{α} spectra precisely.

SK_{α} from coal has a strong peak and a weak shoulder which is on the short wavelength side of the intense main peak. These two components were concluded to be due to S^{2-} and S^{6+} by comparing their positions with the spectra of known compounds.

Quantitative analyses of S^{2-} and S^{6+} were performed with a non-linear least square method. The result for various coals were discussed (total S: 0.6~3.3%, S^{6+} : 5~28).