高速中性子による石油製品中の酸素とイオウの放射化分析*

田村光久, 八巻直臣

資源技術試験所

1967年7月3日 受理

石油製品の酸素とイオウの放射化分析方法および各種の炭化水素に対するポリエチレン試料容器の透過性について検討した。石油製品の酸素分析では、密度の変化だけが中性子および ^{16}N からの放射線に対する自己遮蔽効果に影響を及ぼすと提案した。このことから、ガソリンと重質重油あるいは潤滑油に用いられる検量線の勾配間には約8%の差が生ずるであろうと推定した。酸素 100 ppm での相対標準偏差は約10%であった。イオウの迅速分析は $^{34}\text{S}(n, p)^{34}\text{P}$ 反応からの半減期12.4秒の ^{34}P の測定に基づいており、おもな妨害元素である酸素の補正が必要であった。相対標準偏差はイオウ0.5~3%の範囲で約4%であったが、酸素以外の不純物のためにポンプ法より5~10%高い分析値が得られた。1回の分析に要する時間は約5分であった。

1. 緒 言

酸素分析に用いられる核反応には、 $^{16}\text{O}(d, n)^{17}\text{F}$, $^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$, $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$, $^{18}\text{O}(n, \gamma)^{19}\text{O}$ などがあるが、いまのところは14 MeV 中性子による方法が分析時間、装置、費用などの点でもっともすぐれている。この方法によれば、試料中の酸素は非破壊的に数分で分析ができ、これまでに多くの報告がなされている^{1)~6)}。

放射線によるイオウ分析は、電子捕獲(^{55}Fe)⁷⁾あるいは制動放射(^3H)⁸⁾X線の、試料による吸収を利用したものが大部分を占めている。放射化分析では、原子炉中性子による $^{34}\text{S}(n, \gamma)^{35}\text{S}$, $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応を利用したもの、最近になり、 $^{36}\text{S}(n, \gamma)^{37}\text{S}$ と $\text{D}(\gamma, n)\text{H}$ 反応を組み合わせた光中性子測定⁹⁾による方法などが報告されているが、上記の酸素分析のような迅速分析方法はないようである。

筆者らは、14 MeV 中性子を用いて石油製品中の各種元素の放射化分析方法を検討している。本報では、照射用試料容器と酸素およびイオウの分析方法について報告する。酸素の分析では、放射線の自己遮蔽と検量線の勾配との関係を調べ、イオウの迅速分析では妨害元素である酸素の補正方法について検討した。

2. 装置と試薬

2.1 装 置

試料は東芝製14 MeV 中性子発生装置と自動規格化装置を用いて放射化し、TMC 400 チャネル波高分析器と2 in.×2 in. 井戸型NaIシンチレーターによって放射線を測定した。中性子出力は約 10^{10}n/sec であった。自動規格化装置を用いたので、データ処理におけ

る計数値の規格化は不必要であった¹⁰⁾。

2.2 試 薬

酸素の標準物質にはイソアミルアルコールを、イオウにはジノルマルブチルサルファイドを用いた。溶媒にはノルマルヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、トルエン、およびトランスデカリンを用いた。以上の試薬はすべて試薬特級である。また、固形パラフィン(mp 50~52℃)にステアリン酸を溶かして二次標準物質とした。

3. 実験と考察

3.1 試料容器

本実験では、照射用容器が測定用容器なので、中性子照射によって放射能をもたない元素で構成されることが望ましい。さらに、製作上の難易、試料充填の容易さ、価格なども重要な条件になる。以上の理由から、現在のところではポリエチレン製容器が主として用いられている。

ポリエチレンには、数百 ppm の酸素とほかの微量元素が不純物として含まれている。試料容器材質中の酸素含有量は、酸素分析の分析下限を決定する重要な要素であり、できるだけ少ないことが望ましい。酸素以外の不純物には ^{28}Al , ^{35}Cl , ^{24}Na , ^{64}Mn , ^{64}Cu などが認められており、これらの量は高压法ポリエチレンがもっとも少なく、中圧法、低压法になるにつれて多くなる¹¹⁾。さらに、石油製品の分析では、ポリエチレン容器からの試料の透過性について考慮しなければならない。

3.1.1 液体用試料容器の試作

* 第4回理工学における同位元素研究発表会にて報告

Fig. 1 に示すような容器を外注によって試作した。左側の容器は、注射器で試料を注入後、細いガスバーナーで溶封する方式である。しかし、溶封に時間がかかるので、現在では、もっぱら右側の中栓つきネジブタ方式のものを使用している。この容器の単価は約10円、ただし、金型代は含まない。高圧法ポリエチレンは柔らかすぎるため本実験の目的には適さない。

Fig. 1 Polyethylene sample containers for irradiation of liquid materials.

(A): inner plug, (B): screw cap, (C): bottle

試作した容器の重量分布を Fig. 2 に示す。本体は中圧法ポリエチレンのショーレックス6056、ネジブタも同じく6002であり、中栓は軟質ポリエチレンの既製

Fig. 2 Weight distributions of molded polyethylene sample containers.

Side-view shown in Fig. 1 (right side).

品を利用した。本体は1個どりの金型を用いて吹込成型で作られた。Fig. 2 に示すようにバラツキが非常に大きかった。これは、成型条件が十分に管理されていないことを意味する。ネジブタは10個どりの射出成型によって作られた。射出成型であるから均一な製品が得られるはずであったが、数種のグループがみられる。これは、金型寸法の不ぞろいが原因であった。射出成型の場合には、金型さえ正確に製作すれば、平均値の $\pm 1\%$ の製品を得るのは容易であろう。また、吹込成型でも、吹込条件を十分に管理すれば均一な製品が得られるはずである。

Fig. 2 に示した容器材質中の酸素は1個あたり約0.6 mg であった。低濃度の酸素を分析する場合には容器重量の均一性が要求される。しかし、成型条件は、計数値の誤差の問題があるので、厳しすぎても意味がない。酸素を含まないシクロヘキサン（乾燥剤と窒素で十分に処理したもの）を入れた試料容器の計数値は、ディスクリ3 MeV で220カウントであり、 σ は15カウントである。酸素1 mg の計数値は360 カウントなので、容器材質中の酸素が0.04 mg 変化しても誤差とみなされる。したがって、容器重量は平均値の $\pm 3\%$ のもので十分であろう。

3.1.2 各種炭化水素の透過性

各種の純炭化水素、ガソリン、灯油、および潤滑油について、ポリエチレン容器からの透過性を調べた。減少率と時間との関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Permeability of polyethylene sample container to various hydrocarbons.

ノルマルヘプタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、およびガソリンなどは容器に入れてから数時間内に分析を行なう必要があった。灯油は2日以内、

潤滑油は容器が変形しない範囲で分析可能であった。

3.2 酸素分析

酸素の分析には $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応を利用した。 ^{16}N は β 崩壊して 10.4(28%), 4.39(54%), 3.32(18%) MeV などの β 線と, 6.14(68%), 7.12(5%) MeV などの γ 線を放出する。半減期は 7.4 秒であり, 14 MeV 近辺の中性子に対する放射化断面積を Fig. 4¹²⁾ に示す。

Fig. 4 $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ cross section¹²⁾.

自動規格化装置を 7.4 秒にセットして照射 (照射時間は約 25 秒) を行ない, 照射終了の 1 秒後から 30 秒間測定した。検量線を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Calibration curve for oxygen.
Iso-amyl alcohol dissolved in cyclohexane.

3.2.1 検量線の勾配

Anders と Briden⁹⁾ は, 14 MeV 中性子による酸素分析において, 試料組成が酸素 1 mg あたりの計数値に影響を及ぼすことを報告している。筆者らは, 石油製品の範囲で, 上記の効果がどのくらいかを調べるた

めの簡単な実験を行なった。

検量線の勾配には, 試料による中性子の自己遮蔽と放射線測定時のそれとの両者が関係する。14 MeV 中性子に対する ^1H の全断面積は 0.7 バーン¹³⁾ であり, 大部分が散乱断面積である。 ^1H は 1 回の散乱だけで, はじめのエネルギーの 37% ぐらいになるので, もはや ^{16}O の放射化には関与しない。 ^{12}C の全断面積は 1.3 バーン¹³⁾ であり, 弾性散乱と不弾性散乱の割合は半々である。1 回の弾性散乱で 85%, 2 回で 73% ぐらいになる。また, $^{12}\text{C}(n, p)^{12}\text{B}$, $^{12}\text{C}(n, \alpha)^9\text{Be}$, 非弾性散乱などによっても中性子または中性子のエネルギーを失う。この非弾性散乱では 4.4 MeV の即発 γ ¹⁴⁾ が認められており, 散乱中性子は放射化には関与しなくなる。以上のようなわけで, 中性子の自己遮蔽には ^1H と ^{12}C の全断面積が関係する。放射線測定時には γ はもちろんのこと, ウェルシンチレーターのアルミカバー (0.08 cm) とステンレス保護管 (0.045 cm) を通過する 1.2 MeV 以上の β 線も計数される。そのほか, ^{16}N からの β 線は高エネルギーのために, 制動放射線も大きな比率を占めている。これら放射線の吸収は, もっとも簡単な場合にはつぎのようになる。

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

$$\mu_\gamma = W_H \mu_H + W_C \mu_C \div \mu_C (2 - W_C) \quad (2)$$

$$(\mu_H \div 2\mu_C \text{ とする})$$

$$\mu_\beta = 22/E_{\max}^{1.33} [\text{MeV}] \quad (3)$$

ここで, I_0 と I は透過前後の強さ, μ は質量吸収係数 (cm^2/g), ρ は密度 (g/cm^3), および x は試料の厚さ (cm) である。 μ_γ は γ 線に対する質量吸収係数であり, 構成元素の重量比 (W) によっても変わる。 μ_β は β 線の質量吸収係数である。

酸素の分析には 4 MeV 以上の計数値をつかうので, 石油製品の μ_γ は 0.03, μ_β は 4 ぐらいである。したがって, 試料層が薄い場合には, 放射線の自己遮蔽は β 線によるものが大部分となる。

石油製品の平均的組成¹⁵⁾ について, 密度と 1 ml あたりの 14 MeV 中性子に対する全断面積を計算したところ Fig. 6 のような比例関係が認められた。このことから石油製品に限れば検量線の勾配は試料密度で補正できると推測した。ただし, 実際の石油製品では, 不純物の影響やイソアミルアルコールの溶解性に問題があったので, 純炭化水素を用いた。Fig. 6 に示されるように, 石油製品とまったく同じ関係にある純炭化水素は使用できなかったが, およその見当をつけるには, これらで十分であろう。

密度と検量線の勾配との関係を Fig. 7 に示す。各

Fig. 6 Correlation between density and total cross section for 14 MeV neutron.

● Calculated from average value of petroleum products¹⁵⁾.

Fig. 7 Self-shielding effect.

○ *n*-heptane, *iso*-octane, *cyclo*-hexane and *trans*-decalin, left to right, ▲ toluene. Correlation between density and total cross section shown in Fig. 6.

点の値は、酸素含有量 5, 10, 15, および 20 mg の試料について 2 回ずつ分析を行ない、最小二乗法で求めた。なお、照射につれて測定室のバックグラウンドが増加したので、この影響を除くために、30秒測定したのち試料をウェルに入れたまま、すぐ同じ時間だけバ

ックグラウンドを差引いた。

試料の種類が少ないので、この実験だけから試料密度と検量線の勾配との関係を述べることは多分に危険が伴うが、密度の増加につれて勾配が減少することは事実である。ガソリンと軽油の密度範囲では、勾配変化は約 4% と推定される。しかし、本分析法の分析精度が約 3% のため、シクロヘキサンで検量線を作っておけば十分であろう。また、ガソリンから重油までの範囲では、約 8% の勾配変化が期待されるので、補正が必要になる。

3・2・2 応用例

石油各社の高オクタン価ガソリン中の酸素分析の結果を Table 1 に示す。

Table 1 Determination of oxygen in premium gasoline samples

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Oxygen (ppm)	70	90	110	110	120	130	140	160	170	190	250

Fig. 8 は 2 種類のエンジンについて潤滑油中の酸素吸収量を求めたものである。

Fig. 8 Rate of oxygen absorption of crank-case oil vs. test time.

● diesel engine, stroke volume 3500 cm³
× gasoline engine, stroke volume 1300 cm³

3・3 イオウ分析

イオウの分析には ³⁴S(*n, p*)³⁴P の反応を利用した。³⁴P は β 崩壊して 5.1(75%) と 3.2(25%) MeV の β 線と、2.1(25%) MeV の γ 線を放出する。半減期は 12.4 秒であり、14 MeV 中性子に対する放射化断面積は 85 mb である。³⁴S の存在比は 0.0421 である。

試料中の塩素は、 $^{37}\text{Cl}(n, \alpha)^{34}\text{P}$ によりイオウと同じ核種を生成するので区別できない。放射化断面積は50 mb, 存在比は0.246であるので、塩素はイオウの約3倍の放射能をもつことがわかる。

検量線用の標準物質にはジノルマルブチルサルファイドを、溶媒にはシクロヘキサンを用いた。イオウの分析には3 MeV 以下の計数値をつかうので、前述した酸素の場合以上に、溶媒の組成によって検量線の勾配が変わることが予想されるが、今回はこれに関する実験は行なわなかった。

自動規格化装置を12.4秒にセットして照射（照射時間は約60秒）を行ない、照射終了の1秒後から60秒間測定し、つづいて試料をウェルに入れたまま同時間バックグラウンドを差引いた。

崩壊曲線と検量線を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。Fig. 10 の検量線はつぎに述べるような方法で試料容器、標準物質、および溶媒中に溶け込んでいる酸素の影響を除いてある。

Fig. 9 Di-*n*-butyl sulfide decay curve.

3・3・1 酸素の補正

酸素とイオウのスペクトルを Fig. 11 に示す。石油製品はかなりの酸素を含むので補正が必要になる。本実験では、Fig. 12 のように ^{16}N の3 MeV 以下の計数値と4 MeV 以上の計数値とから補正係数を求めた。この勾配を補正係数とした。

γ 線および制動放射線のエネルギーが低くなるにつれて吸収係数は大きくなるので、酸素の場合とは異なり、これら放射線の吸収も考慮しなければならない。

Fig. 10 Calibration curve for sulfur.
Di-*n*-butyl sulfide dissolved in *cyclo*-hexane.

Fig. 11 Energy spectra of *iso*-amyl alcohol and di-*n*-butyl sulfide.

(2)式に示されるように吸収係数は試料組成によっても変化する。しかし、平均的な石油製品では、CとHだけを考えた場合には W_C の変化は非常に小さく、0.851から0.859の範囲であった。したがって、一般の石油製品では γ およびX線の吸収も β 線と同じように密度の変化だけに依存すると思われる。

石油製品の W_C とおおよ同じ値をもつ純炭化水素について、密度と酸素補正係数の関係を Table 2 に示す。この補正係数は、ある密度から飽和あるいは増加することも考えられ、たんに密度について補外するこ

Fig. 12 Correction factor (f_{ox}) for oxygen.
Iso-amylalcohol dissolved in cyclo-hexane.

とは不可能と思われる。たとえば、トルエン($\rho = 0.866$, $W_C = 0.867$)では 2.36 ± 0.04 が得られた。この点について今後の検討が必要であるが、本実験では 2.34 を用いた。

Table 2 Correction factors for oxygen
vs. densities

Hydrocarbon	W_C^a	Density 20°C	Correction factor
<i>n</i> -Heptane	0.839	0.684	2.43 ± 0.06
Iso-octane	0.842	0.692	2.39 ± 0.02
Cyclo-hexane	0.856	0.778	2.32 ± 0.02

a W_C is weight fraction of carbon.

3.3.2 応用例

原油、軽質重油、および軽油中のイオウ分析に応用した結果を Table 3 に示す。

Table 3 Determination of sulfur in petroleum products, comparative results, %

Sample	Activation method ^{a)}	Bomb method
Crude oil A	2.36 ± 0.08	2.20
Crude oil B	3.32 ± 0.11	3.30
Light fuel oil	1.62 ± 0.09	1.47
Gas oil A	0.93 ± 0.04	0.844
Gas oil B	1.76 ± 0.06	1.66

a): Errors are standard deviations.

放射化分析の値は、同一試料を4回繰返し分析した値の平均および標準偏差である。ボンブ法の値は2回

の分析値の平均である。相対標準偏差は約4%であった。ボンブ法との差は酸素以外の不純物によるものと思われる。

4. 結 語

試料容器の成型条件は $\pm 3\%$ 以内で十分であろう。低沸点直鎖飽和炭化水素、芳香族炭化水素、およびガソリンの分析では、ポリエチレン容器からの透過性が大きいので、試料を入れてから数時間以内に分析を行なう必要があった。

酸素分析における勾配変化は試料密度の変化だけに依存すると仮定した。シクロヘキサンは全断面積、密度、および炭素の重量比において灯油と等価であることがわかったので、ガソリンから軽油までの検量線用標準溶媒とした。ガソリンと重質重油間の勾配の差は約8%と推定した。

原油、重油、および軽油中のイオウは相対標準偏差約4%で分析できた。照射時間は約1分、測定時間は2分であった。現在のところ、主として感度と酸素以外の不純物の補正に関する問題が残っているが、これらを解決すればイオウの迅速分析として十分利用できると思われる。

終りに、試料を提供していただいた三菱石油、日野自動車の各社にお礼申し上げます。また、ご援助を賜わった金属材料技術研究所千葉実主任研究員、および資源技術試験所産業公害第1部松本敬信部長、石油部芦田誠二部長の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) R.F. Coleman: *Analyst*, **86**, 39 (1961)
- 2) D.J. Veal, C.F. Cook: *Anal. Chem.*, **34**, 178 (1962)
- 3) E.L. Steele, W.W. Meinke: *ibid.*, **34**, 185 (1962)
- 4) R.A. Stallwood, W.E. Mott, D.T. Fanale: *ibid.*, **35**, 6 (1963)
- 5) O.U. Anders, D.W. Briden: *ibid.*, **36**, 287 (1964)
- 6) H. Yoshida, Y. Goshi: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 1832 (1964)
- 7) H.K. Hughes, J.W. Wilczewski: *Anal. Chem.*, **26**, 1889 (1954)
- 8) A.F. Pyrah, R.S. Robertson, J. Wiseman: *ibid.*, **33**, 1355 (1961)

- 9) S. Amiel, J.O. Juliano: *ibid.*, **37**, 343 (1965)
- 10) I. Fujii, H. Muto, K. Ogawa, A. Tani: *J. Atom. Energ. Soc. Japan*, **5**, 455 (1963)
- 11) 神原 周, 藤原鎮男編集: 高分子ハンドブック, p.129, 朝倉書店 (昭和40年)
- 12) J.A. DeJuren, R.W. Stooksberry, M. Wallis: *Phys. Rev.*, **127**, 1229 (1962)
- 13) D.J. Hughes, R.B. Schwartz: Neutron Cross Sections, Brookhaven National Laboratory Report, 325 (1958)
- 14) L.C. Thompson, J.R. Risser: *Phys. Rev.*, **94**, 941 (1954)
- 15) H.A. Spiers, et al.: Technical Data on Fuel, p. 270, The British National Committee, World Power Conference, London (1961)

Abstract

The Determination of Oxygen and Sulfur in Petroleum Products by Fast-neutron Activation Analysis

Mitsuhsa TAMURA and Naomi YAMAKI
Resources Research Institute

Analytical methods by 14 MeV neutron of oxygen and sulfur in petroleum products and permeability of polyethylene sample container to various hydrocarbons are discussed.

It is proposed that for the analysis of oxygen in petroleum products only a change in density may have an effect on self-shielding against neutron and against the radiation from ^{16}N . On the basis of above proposal, it is estimated that the difference between the gradients of the calibration curves applied to gasoline and heavy fuel oil or lubricating oil is about 8%. The relative standard deviation on a result is about 10% at 100% ppm of oxygen.

The rapid determination of sulfur is based on scintillation counting of the radiation from the 12.4 second ^{34}P produced by the $^{34}\text{S}(n,p)^{34}\text{P}$ reaction, requiring corrections for oxygen as a main interfering element. The relative error is about 4% at the range of 0.5-3% sulfur but the values obtained are 5-10% higher than those by bomb method because of impurities other than oxygen. Experimental time for an analysis is about 5 minutes.