高速中性子による石油製品中のイオウの放射化分析と妨害元素*

田 村 光 久

工業技術院，資源技術試験所

1968年6月12日 受理

前報で，14 MeV 中性子による $^{34}\text{S}(n,p)^{34}\text{P}$ 反応を利用した石油製品中のイオウ分析について述べた。おもな分析妨害元素である酸素の補正を行なったが，石油製品中に含まれる酸素以外の微量元素のもつ放射能のために，測定値には正の偏りが認められた。

本報では，これら分析妨害元素の，偏りに及ぼす影響と分析精度の検討を行なった。計算と実験から，測定値の偏りには ^{13}N の寄与がもっとも大きいことが明らかになった。したがって，実験では，おもに ^{13}N による影響を除くための測定方法がとられた。このようにして求めた測定値の偏りは，軽油で+0.06 S%，A 重油で+0.09 S%，および B 重油で+0.11 S% であった。相対標準偏差は，イオウと妨害元素の濃度によっても異なるが，イオウ0.54%の軽油で7.4%，イオウ2.40%のB重油で2.4%であった。

1. 緒 言

前報¹⁾において，14 MeV 中性子が石油製品のイオウの放射化分析に利用できることを報告した。しかし，測定値はポンプ法よりいくぶん高い値を示した。これは，石油製品中に含まれる各種の微量元素によるものと思われた。本報では，これら分析妨害元素の検討を行ない，その影響を少なくする方法について述べた。

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，日東原子工業製放射線測定器と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 $10^{10}n/\text{sec}$ であった。

2.2 試薬

イオウの検量線には，ジノルマルブチルサルファイドとシクロヘキサンを用いた。

分析妨害元素の影響を調べるために，つぎの標準物質を使用した。

窒素：ジイソブチルアミン，東京化成工業，GR

塩素：パラクロトルエン， //

ケイ素：99.99%粉末，Laboratory of Metallic Science, Tokyo

ナトリウム： NaHCO_3 ，旭硝子，特級

アルミニウム：99.99%粉末，高純度化学研究所

バナジウム： V_2O_5 ，小宗化学薬品，特級

マグネシウム：99.5%

グラファイト：SP1，Union Carbide

シクロヘキサン：国産化学，特級

ジイソブチルアミンとパラクロトルエンは液体試料用ポリエチレン容器に，そのほかの物質はグラファイトに混合してから錠剤に成型し，固体試料用ポリエチレン容器に入れて照射した。

3. 測定方法

イオウ分析には，前報と同じく， $^{34}\text{S}(n,p)^{34}\text{P}$ の反応と ^{34}P からの0.1～3 MeV の計数値を利用した。自動規格化装置を用いて試料を照射（約60秒間）し，つぎの方法で測定した。測定系を Fig. 1 に示す。PHA-Aは0.1～3 MeV，PHA-Bは4～8 MeV にセットし，Scaler-A₁, B を60秒間，Scaler-A₂ を120秒間測定開始から計数するようにセットする。それぞれの計数値を A_1, B ，および A_2 とすると，イオウの計数値は次式から求められる。

$$S = \{A_1 - (A_2 - A_1)\} - f_0 B - \sum I_i W_i \quad (1)$$

ここで， f_0 は酸素の補正係数(=2.20)， $\sum I_i W_i$ は測定値の偏りである。

(1)式右辺の第1項には，イオウ，酸素，そのほか石油製品中に含まれる微量元素から生じた放射性核種の計数値が含まれているが，半減期の長い核種については A_1 から $(A_2 - A_1)$ を差し引くことにより，それらの大部分が消去される。さらに，本分析法のおもな

* 第5回理工学における同位元素研究発表会にて概要を報告

Fig. 1 Counting system for sulfur analysis.

妨害元素である酸素（半減期 7.4 秒の ^{16}N を生成）は第 2 項によって補正することができる。 $\sum I_i W_i$ は第 1 項で消去されなかった酸素以外の微量元素による計数値であり、測定値の偏りを意味する。

W_i は照射試料中の微量元素の量であり、 I_i は妨害係数であり、次式で定義される。

$$I_i = \int_{t_1}^{t_2} R_i e^{-\lambda_i t} dt - \int_{t_2}^{t_3} R_i e^{-\lambda_i t} dt$$

$$= R_i (e^{-\lambda_i t_1} - 2e^{-\lambda_i t_2} + e^{-\lambda_i t_3}) / \lambda_i \quad (2)$$

ここで、 t_1, t_2, t_3 は、それぞれ 2, 62, 120 秒である。 R は微量元素が照射終了時にもつ比放射能に相当する。

本実験では、レートメーターに接続したレコーダーを用いて、妨害元素による測定値の偏りを補正した。すなわち、測定開始から 2 分と 5 分における計数値をチャートから読みとり、半対数方眼紙にプロットして直線で結び、測定開始時の計数値を求める。これから自然計数を差し引いた値 ($R \cdot W$ に相当) と半減期 600 秒（後述する）を用いて偏りを計算し、イオウの計数値を求めた。

4. 妨害元素の検出

原油中には、イオウのほかに酸素、窒素、バナジウム、ニッケル、銅、鉄など数 10 種類の元素^{2)~5)}が含まれており、中性子照射によって放射化される。本法では、バックグラウンド消去のさいに除去されなかった計数値が測定値の偏りとなって現われる。

原油中に含まれる約 30 種類の元素について、(2) 式から妨害係数を計算した。そのうちで問題になると思われる核反応と妨害係数を Table 1 に示す。反応断面積と半減期は A.S. Gillespie, Jr. and W.W. Hill⁶⁾ の表を利用した。原油中の微量成分の存在量は、酸素（数%以下）、窒素（数 1,000 ppm）、バナジウム（数 10 ~ 数 100 ppm）、およびニッケル（数 10 ppm）を除き、

Table 1 Interfering reactions and interfering factors^{a)} (disintegrations/g of element), I

	Reaction	I
Group 1	$^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$	2.8×10^7
	$^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$	1.4×10^7
	$^{23}\text{Na} (n, p) ^{23}\text{Ne}$	1.3×10^7
	$^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$	1.0×10^7
	$^{37}\text{Cl} (n, \alpha) ^{34}\text{P}$	1.0×10^7
	$^{25}\text{Mg} (n, p) ^{25}\text{Na}$	1.1×10^6
	$^{52}\text{Cr} (n, p) ^{52}\text{V}$	1.0×10^6
Group 2	$^{63}\text{Cu} (n, 2n) ^{62}\text{Cu}$	8.6×10^5
	$^{55}\text{Mn} (n, \alpha) ^{52}\text{V}$	5.0×10^5
	$^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$	4.4×10^5
	$^{11}\text{B} (n, \alpha) ^8\text{Li}$	3.3×10^5
	$^{90}\text{Zr} (n, 2n) ^{89}\text{Zr}$	3.2×10^5
	$^{51}\text{V} (n, p) ^{51}\text{Ti}$	2.2×10^5
	$^{66}\text{Zn} (n, p) ^{66}\text{Cu}$	2.2×10^5
	$^{69}\text{Ga} (n, \alpha) ^{66}\text{Cu}$	1.8×10^5
	$^{71}\text{Ga} (n, 2n) ^{70}\text{Ga}$	1.4×10^5
	$^{140}\text{Ce} (n, \alpha) ^{137\text{m}}\text{Ba}$	1.3×10^5
	$^{37}\text{Cl} (n, p) ^{37}\text{S}$	1.0×10^5
Group 3	$^{39}\text{K} (n, 2n) ^{38}\text{K}$	5.9×10^4
	$^{14}\text{N} (n, 2n) ^{13}\text{N}$	5.4×10^4
	$^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$	4.1×10^4
	$^{92}\text{Mo} (n, 2n) ^{91}\text{Mo}$	2.2×10^4
	$^{64}\text{Zn} (n, 2n) ^{63}\text{Zr}$	1.9×10^4
	$^{65}\text{Cu} (n, \gamma) ^{66}\text{Cu}$	1.6×10^4
	$^{30}\text{Si} (n, \alpha) ^{27}\text{Mg}$	1.4×10^4
	$^{35}\text{Cl} (n, 2n) ^{34\text{m}}\text{Cl}$	1.3×10^4
	$^{69}\text{Ga} (n, 2n) ^{68}\text{Ga}$	1.1×10^4

Neutron flux density = $10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$,

$t_{tr} = 60 \text{ sec}$, $t_1 = 2 \text{ sec}$, $t_2 = 62 \text{ sec}$, $t_3 = 120 \text{ sec}$

a): Calculated by eq. (2).

Table 2 Estimation of bias in sulfur analysis of middle east crude oils

Element	Main reaction	Std. sample	Crude oil	
		$I^a)$ (counts/ μ g)	Concentration ^{b)} (ppm)	Contribution to bias ^{c)} (counts/4g sample)
N	$^{14}\text{N} (n, 2n) ^{13}\text{N}$	0.01	1,200	48
Na	$^{23}\text{Na} (n, p) ^{23}\text{Ne}$	0.75	3	9
Mg	$^{25}\text{Mg} (n, p) ^{25}\text{Na}$	0.17	2	1
Al	$^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$	0.01	2	0
Si	$^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$	0.65	5	13
Cl	$^{37}\text{Cl} (n, \alpha) ^{34}\text{P}$	0.12	8	4
V	$^{51}\text{V} (n, p) ^{51}\text{Ti}$	0.03	34	4

a) : Defined as eq. (2).

b) : Estimated values for middle east crude oils.

c) : 1 count $\equiv$ 0.03 mg. S

通常、数 ppm 以下である。したがって、数グラムの試料を照射する場合には、グループ 1 の元素、グループ 2 のバナジウム、およびグループ 3 の窒素だけが妨害元素になるものと予想される。

5. 結果および考察

5.1 偏りの推定

標準試料を照射して求めた妨害係数と 4 グラムの中東原油を放射化分析する場合に生じるであろう測定値の偏りを Table 2 に示す。ただし、試料密度は 1 とした。各元素の分析値は中東原油に対するおおまかな推定値である。これから、酸素以外の妨害元素としては窒素の影響がもっとも大きく、ついでケイ素とナトリウムであることがわかる。一般に、原油中の微量成分は高沸点留分に濃縮される傾向があり、中東原油からの重質重油では原油の 1.5~2 倍に濃縮されると思われる。したがって、測定値は原油で 0.06%，重質重油で 0.09~0.12% ぐらいの正の偏りをもつと推定される。

わが国では、使用原油の約 90% が中東原油であり、ガッチサラン、クエート、およびカフジ原油が、そのうちの約 50% を占めている。これら 3 種類の原油と原油不明の製品の崩壊曲線を Fig. 2 に示す。どの場合にも、半減期は ^{13}N の 600 秒に近く、また、スペクトルからは ^{13}N の陽電子消滅に伴う 0.51 MeV の光電ピークだけが明瞭に認められた。軽油の場合には、試料中に含まれている窒素化合物とは別に、試料中の水素と高速中性子とから生じた反跳陽子が ^{13}C と反応して生成する $^{13}\text{N}^7)$ の寄与が大きくなると思われる。以上のことから、(2)式を用いた偏りの計算には半減期として 600 秒を使用した。

Fig. 2 Decay curves for crude oils and petroleum products.

1. Gach Saran crude, 2. Khafji crude, 3. Kuwait crude, a. Medium fuel oil, b. Light fuel oil, c. Gas oil.

5.2 軽油と重油のイオウ分析

軽油、A 重油（軽質重油）、および B 重油（中質重油）の分析値を Table 3 に示す。参考までにポンプ法の値を併記した。

補正値との差は分析値の偏りに相当し、軽油で 0.06%，A 重油で 0.09%，および B 重油で 0.11% であった。これらの値は、標準試料を用いて求めた推定値ともほぼ一致している。

分析精度は、酸素の補正および微量元素によるバックグラウンドの消去に伴う誤差があるために、あまり期待できない。さらに、微量元素による放射能の蓄積が認められるので、同一試料を繰り返し分析して精度

Table 3 Determination of sulfur in petroleum products, (%)

Sample	Activation method	Bomb method
Medium fuel oil	2.62 (2.52)	2.58
Medium fuel oil	2.60 (2.48)	2.40
Light fuel oil	1.76 (1.67)	1.79
Light fuel oil	0.63 (0.55)	0.71
Gas oil	0.64 (0.58)	0.54

Corrected values indicated in parentheses.

Table 4 Precision of activation analysis of sulfur

	Medium fuel oil cont. 2.40% S	Gas oil cont. 0.54% S
Av. counts	3,608	773
Std. dev.	87	57
Rel. std. dev.	2.4%	7.4%
No. of samples	11	10

を向上させることもできない。11個のB重油試料と10個の軽油試料を1回ずつ照射した場合の測定値の変動をTable 4に示す。これまでの実験結果から考えて、本法の分析精度は、イオウ0.5%で8%以下、1%以上で3%ぐらいと思われる。

6. 結 語

本法の測定値は、石油製品中に含まれる各種の微量元素のために、正の偏りをもっている。計算と実験結果から、中東原油では窒素の影響がもっとも大きいことがわかった。実験では、レートメーターに接続したレコーダーを用いて偏りの大部分を補正した。このようにして求めた偏りは、軽油で+0.06S%, A重油で+0.09S%, およびB重油で+0.11S%であった。

分析精度は、測定法固有の誤差が大きいのであまり

期待できない。これまでの実験結果から考えて、イオウ0.5%で8%以下、1%以上で約3%と推定した。

以上のことを考慮すると、本法の適用範囲は原油、重油、および軽油に限られ、イオウ1%以上を含む試料の迅速分析にとくに有効であると思われる。分析精度および感度は、たとえば5 in. × 5 in. 井戸型 NaI シンチレーターを使用することにより著しく向上すると思う。なお、分析時間は照射に1分、測定に5分であった。

終りに、粉体試料の混合および錠剤成型装置を借用させていただいた金属材料技術研究所千葉実主任研究員およびポンプ法による分析値と試料を提供していただいた資源技術試験所選炭部桜井康三氏にお礼申し上げます。また、終始ご指導とご援助を賜った石油部芦田誠二部長ならびに常谷章雄課長の両氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 田村, 八巻: *Radioisotopes*, **16**, 519 (1967)
- 2) 杉浦: 石油中の微量成分に関する総説, 化学と工業, **18**, 1444 (1965)
- 3) F.P. Richter, P.D. Caesar, S.L. Meisel, R.D. Offenbauer: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2601 (1952)
- 4) J.S. Ball, W.J. Wenger, H.J. Hyden, C.A. Horr, A.T. Meyers: *Chem. Eng. Data*, **9**, 553 (1960)
- 5) E.W. Baker: *ibid.*, **9**, 307 (1964)
- 6) A.S. Gillespie, Jr., W.W. Hill: *Nucleonics*, **19**, (11) 170 (1961)
- 7) J.T. Gilmore, D.E. Hull: *Anal. Chem.*, **34**, 187 (1962)

Abstract

Determination of Sulfur in Petroleum Products by Fast-neutron Activation and the Interfering Elements

Mitsuhisa TAMURA

Government Resources Research Institute,

Kotobuki-cho, Kawaguchi-shi, Saitama-Prefecture

In a previous paper, a rapid nondestructive method to determine sulfur in petroleum products with 14 MeV neutrons was reported. The correction for oxygen, the predominant interfering

element, was made, but the results showed a little positive bias.

In the present paper, further experiments with the error are described, together with a counting technique and the precisions.

It is shown through a calculation that, in the case of middle east crude oils, nitrogen has a great contribution to the bias; this is experimentally confirmed by the decay curves for three crude oils (Gach-Saran, Kuwait, and Khafji) and three commercial products (gas oil, and light and medium fuel oils) and by their spectra. Accordingly, a counting technique which chiefly reduces the effect of nitrogen is adopted. The biases observed in this way are +0.06S% for the gas oil, +0.09S% for the light fuel oil, and +0.11S% for the medium fuel oil. The relative standard deviations are 2.4% for the medium fuel oil containing 2.40 %S and 7.4% for the gas oil containing 0.54%S.

(Received June 12, 1968)