RI 式硫黄分析計による重油試料測定上の問題点†

(I) 放射線透過式硫黄分析計

日本アイソトープ協会理工学部会
イオウ分析計専門委員会‡

1. はしがき

RI 式硫黄分析計は操作が簡便でしかも測定が迅速正確であるため、近年わが国において著しい増加を示しているにもかかわらず、重金属等の不純物が硫黄分の測定値を大きくする可能性があり、0.5% 以下の低硫黄重油等の測定における再現性許容差が従来の JIS 空気法より大きい等の理由で、いまだ JIS 化されていない。そこでこれらの問題点を解明し、その JIS 化を促進するため、昭和46年10月、日本アイソトープ協会、理工学部会のなかに、イオウ分析計専門委員会‡ がさらにその下部組織として JIS 原案作成小委員会‡ が設けられ、照合試験、共同実験を重ねて、昭和47年度工業技術院の委託による透過法 JIS 原案の作成と併行して、これらの問題点を検討した。以下にその結果を報告する。

2. 原理および構造

2.1 測定原理

放射線透過式硫黄分析計の一般的解説はすでに野村等注によって紹介されている。ここでは JIS 原案にも

図1 測定原理

注) 野村正孝: *Radioisotopes*, 22, 404 (1973)

られた内容を簡単に述べる。測定原理は図1に示すように石油製品を入れた試料セルにX線またはγ線を透過させると、試料の炭素、水素および硫黄濃度によって減衰する。透過した放射線による検出器出力 I_s は次式で表わされる。

$$I_s = I_0 \exp[-\rho t(\mu_C C_O + \mu_H C_H + \mu_S C_S)] \quad (1)$$

$$C_O + C_H + C_S = 1 \quad (2)$$

† Problems on the Measurement of Sulfur in Petroleum Products by Radioisotope-equipped Sulfur Meter (I). Transmission-type Sulfur Meter. Subcommittee on Sulfur Meter, Physical Sciences and Industry Committee, The Japan Radioisotope Association (28-45, Honkomagome 2-chome, Bunkyo-ku, Tokyo).

‡ イオウ分析計専門委員会

委員長 ○△ 篠崎善治¹⁾ 東京都立アイソトープ研
△ 大塚 巖²⁾ 理 研
副委員長 ○△ 重田為良 公害資源研
委 員 ○ 荒木成光 東京電力
石原義己 電力中研
○ 植田昌信¹⁾ △ 深堀照雄²⁾ 東芝電機
○ 大幡秀一¹⁾ △ 竹内洋二²⁾ 横河電機
奥村武洋 日立製作所
四野宮彰子 (昭47年度)
東京都立アイソトープ研
谷川彰敏¹⁾ △ 瀬戸雄三²⁾ 理学電機
真島鉄柱 医理研
△ 森川尚威 東京大学
山口重晃 東京都公署局
山中静夫 東京都立工技センター
渡辺益造 中部電技研
若月 豊¹⁾ 阿部 勲²⁾ 北辰電機
○△ 古屋 弘 神奈川工試
中本武光^{*,1)} 日本鉱業
○△ 近藤熊三郎^{*,2)} 出光興産
○△ 稲葉清彦^{*} 大協石油
(以下小委員会のみ)
△ 太田 昌 第二精工舎
△ 里見義康 医理研
△ 鈴木 孝 名古屋市工研
△ 野村正孝 東京電力

*石油連盟代表委員;

○ JIS原案作成小委員会委員 (透過式); ● 同委員長; △ JIS原案作成小委員会委員 (励起式); ▲ 同委員長。

^{1), 2)} の数字はメンバー交代の順序を示す。

I_0 ; 試料セルが空の場合の検出器の出力

ρ ; 試料のその温度における密度 (g/cm^3)

t ; 試料の厚さ (cm)

$\mu_{\text{O}}, \mu_{\text{H}}, \mu_{\text{S}}$; 炭素, 水素, 硫黄の質量吸収係数 (cm^2/g)

$C_{\text{O}}, C_{\text{H}}, C_{\text{S}}$; 炭素, 水素, 硫黄の質量分率

この硫黄分測定のためにおもに用いられるX線または γ 線のエネルギーは20keVおよび6keVの付近である。このエネルギーにおける $\mu_{\text{O}}, \mu_{\text{H}}, \mu_{\text{S}}$ の値の相違を図2で比較すると μ_{S} が $\mu_{\text{O}}, \mu_{\text{H}}$ に比べて著しく大きい。この性質によって硫黄分を選択的に検出することができる。とくに20keV付近のエネルギーを使用した場合図2からもわかるように $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{H}}$ なる条件が成立する。これは(1)式の信号が(2)式の関係により、炭素, 水素の質量分率に無関係となり、密度 ρ と硫黄濃度 C_{S} のみの関数になるためである。なお6keV付近の場合には $\mu_{\text{O}} \approx \mu_{\text{H}}$ のため C_{O} と C_{H} との比(C/H)の影響も受ける。またこれらの方式では硫黄以外の不純物の存在が測定値に影響する。この測定方式には ρt を一定にする定質量方式と試料の厚さ t を一定にする一定厚方式とがある。前者は検出器出力が硫黄濃度 C_{S} のみの関数となり比較的容易に C_{S} が求められる。

一方一定厚方式は密閉構造に適し試料の揮発による誤差を防止することができるが試料の密度を測定して補正演算を行なう必要がある。

2・2 構造

2・2・1 装置の構成

硫黄分析計は放射線源, 試料セル, セル台, 放射線検出器からなる検出部と, 信号処理を行なう演算表示部から構成される。その例を前述した2通りについて図3に示す。一定質量形は試料セルの構造が簡単なため実験室形に多く採用され, 一定厚形のものには試料の開放をきらうプロセス形に多くみられる。

2・2・2 各部構造

a) 放射線源

この種の計器ではすべて密封されたラジオアイソトープが用いられる。20keVのX線あるいは γ 線を得るものとして, ^3H -Zr, ^{147}Pm -Alのようなベータ線による制動X線を利用するもの、 ^{241}Am のLXの軟X線を利用するもの、 ^{241}Am -Agのけい光X線を利用するもの等がある。6keV付近のものは ^{55}Fe の軌道電子捕獲によるX線を利用するのがほとんどである。これらのエネ

図2 放射線エネルギーと質量吸収係数の関係

ルギーは比較的低いので簡易なしゃへいで法律上決められた許容線量である30mR/week以下の漏えい線量にすることができる。

b) 試料セル

試料セルは石油類, 溶媒等におかされない材質でつくられ, 内面が平滑で洗浄が容易な構造にしてある。

図3 硫黄分析計の構成例

窓には放射線吸収の少ない雲母, ポリエステル, 金属ベリリウム等が用いられる。また幾何学寸法の変動は測定値の誤差の原因となるので変形が生じないような

ものを使用する。揮発性の試料を取り扱うものはキャップにより密封して試料の蒸発減量を防止し、かつ蒸気圧による窓面の変形がおこらない構造になっている。また常温で固形または流動性の少ない試料を液状に保持するために試料を連続加熱する機構としたものもある。

一定厚形ではセルを用いずに、一定間隔の窓の間にポリエステル等の袋に入れた試料を挿入する方式により、操作性をよくしたものもある。

c) 放射線検出器

放射線検出器は入射する放射線量率に比例したパルス信号または電離電流を発生させるもので、一般にはガイガーミューラー計数管、比例計数管、シンチレーション計数管、電離箱等が用いられる。

d) セル台

実験室用のものは通常複数個のセルを装着できるような回転セル台をもっているのがふつうである。また試料がこぼれた場合にも清掃しやすく、かつ放射線源が汚染したり電気回路などからの引火が起こらないように配慮されている。

e) 演算表示部

ここでは放射線検出器からの信号を処理し、計数時間、計数値、計数率または硫黄分そのものの数値を表示できるようになっている。また測定精度を上げるため測定γ線のエネルギー範囲を限定するための波高分析装置を内蔵しているものもある。

f) 感度校正用試料

装置の感度校正にはポリメタクリレート、ポリエチレン等の合成樹脂またはアルミニウム板のような形状が安定で熱膨脹、吸湿性の小さいものが使用される。また計器の目盛校正には灯油、軽油、重油のようなあらかじめ検定された試料を用いることもある。

3. 測定試料採取上の問題点

従来の測定結果をみると、試料の硫黄分が多くなるほど再現性許容差や繰返し性許容差が大きくなる傾向がみられる。これは試料を十分かきまぜてから採取しないことからくる可能性も考えられ、組成物の偏在や気泡の存在がないように試料を採取することは、再現性の良い測定を行なうための必要条件である。

室温で液状の試料の場合は、十分かきまぜることにより上記の条件はほぼ満たされるが、高粘度の試料や流動点が高く、室温で固形の試料の場合は注意が必要である。これらの試料は加熱方法によっては試料全体が均一に溶けず、このため、上澄み採取試料と底部採取

試料との間に0.06wt%程度の差を生ずることがある注1)。これらの問題は下記に述べる処置をおこなえばほとんど解決し、再現性許容差をより小さくできると思われる。

a) 液体試料

室温で液体の試料は十分かきまぜてから試料採取を行なう。なお高粘度の試料はかきまぜるさい、気泡が生じ、気泡が抜けにくいことがあるので、あらかじめ加熱して粘度を下げてからかきまぜることが望ましい。

b) 室温で固形の試料

比較的大きな容器に入れ、十分に試料の粘度が下がるまで加熱し、気泡が残らないように注意して良くかきまぜる必要がある。なお同一試料から採取した2～3検体の測定値が相互に繰返し許容差以上に差を生じた場合は、再度試料を採取し、再測定する必要がある。

したがって、1つの試料についての測定値が確定するまで試料を加熱、保温しておくことと便利で、金属板の上に試料容器を置き、上部から赤外ランプなどで照らすことにより、容易に60℃付近に保温することができる。このような保温の影響をしらべた別の実験注2)によると、90分程度保温を継続しても測定値に影響は認められなかった。

4. 測定温度の影響

4.1 液体試料（室温）

室温で液体の試料を測定する場合、測定値に影響を与えるのは試料の温度変化でなくて、温度変化に伴う試料セルの容積の変化である。いまA: 20℃におけるはかり込み質量(g)、X: t℃においてはかり込むべき補正質量(g)、a: セル材質の線膨張率(例Al, $a=2.6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)、 $\Delta t: (t-20^{\circ}\text{C})$ とすると、 $X=A(1+2a \cdot \Delta t)$ であらわされる。アルミニウムセルで20.00gをはかりとる場合、 $\Delta t=10^{\circ}\text{C}$ では $|X-A|=0.011\text{ g} (\approx 10\text{ mg})$ となり、この程度の温度差では試料秤量値に影響は与えるが、硫黄分析値への影響はほとんど無視し得る(5・2-2)参照)。

4.2 固形試料（室温）

第1回の照合試験に使用した試料をセルにはかり取り、リボンヒーターで30分加熱後(固形試料は完全に均一な液体に変化していた。)にヒーター電源を切り、

注1) 東京都立アイソトープ総研実験

注2) 東京都立アイソトープ総研、日本無線医理研共同実験

表 1 試料の温度低下にもとづく測定値の変化

測定回数	測定値 S %	測定回数	測定値 S %
1	0.455	5	0.174
2	0.407	6	0.137
3	0.375	7	0.098
4	0.266	8	0.056

備考 1 試料は使用済 S-1 (第 1 回照合試料)

// 2 1 回の測定時間 1 分 45 秒

// 3 試料をセルに入れ、リボンヒーターで 30 分加熱後、ヒーターをとって測定を開始。

表 2 試料測定値に及ぼす温度の影響

	No.	1	2	3	備 考
Ⅰ	1	0.118	0.097	0.097	① JIS 空気法による試料の S 濃度 0.17% ② 標準重油法による検量線使用 〔JIS 原案にもとづく補正前〕
	2	0.116	0.096	0.104	
	3	0.107	0.097	0.106	
	平均	0.104			
Ⅱ	1	0.157	0.149	0.152	
	2	0.143	0.145	0.138	
	3	0.137	0.135	0.144	
	平均	0.145			

自然放冷をおこないながら測定を繰り返した結果を表 1 に示す。1 回の測定時間は大体 1 分半である。明らかに、試料温度が流動点以上からだんだん下がっていくにつれて測定値に著しい変動が起こることを示している。これは試料固化に伴い、表面に凹みを生ずるためで、8 回目の測定時には完全に固化がみられた。つぎに JIS 原案によらない標準重油検量線を用いて、第 2 回照合試験における試料を測定したさいの事例^{注3)}を表 2 に示す。これは東芝製 AGK-77108 形におけるセル用リボンヒーターの温度調節ダイヤルを、冬期暖房時にちょうど適温を保持するようにセットして、たまたま暖房故障時にはかかってしまったもので、セル内温度をはかってみてはじめて原因がわかった。II は同じ条件下で試料温度が適温になるようにダイヤルをセットしなおして測定した値で、大分 S 値が大きくなっている。このようにリボンヒーターの昇温特性は室温によって影響を受けるので、セットダイヤル目盛を信用すると失敗する。別の実験^{注4)}によると、リボンヒーターで 90 分間加熱し続けて測定を繰り返して

注3) 東京都立アイソトープ総研の実験

注4) 東京都立アイソトープ総研と日本無線医理研の共同実験

も、測定値に有意の差を認めていない。試料を 20 g とし、硫黄分指示値に 0.01% の変動を与える重油の蒸発量を求めると約 40 mg になる。したがってこれくらいの加熱では 40 mg 以上の蒸発ロスが起こらぬことを示している。以上を総合すると、試料温度は測定が終わるまで試料の流動点より少なくとも 10°C 以上高く保持すると良好な結果が得られる。

5. 検量線作成上の問題点

5・1 試薬調合法 (20keV, 一定質量形)

1) 試薬 硫黄: JIS 特級顆粒状のものを乳鉢で細かくすりつぶし、デシケータに入れて乾燥保存したものを用いるとよい。無定形硫黄の混ったものは完全に溶けぬから注意を要する。テトラリン, デカリン: JIS 1 級で、硫黄分 0.005 wt% 以下, 水分 0.05 wt% 以下のものを用いる。一度口を開けたものはデシケータに入れて保存し、湿気を厳重に防ぐ。1 級品に 0.3 wt% の水分を含むものがあるが、これは 0.017 S% に相当し、使いかけで保存の悪い場合にはその数倍にも達し、標準重油法において、検量線が原点を通らぬ原因となる。

2) 標準液の調製 硫黄は必ず精密天秤で ± 0.1 mg の精度ではかり、200 ml の活栓付三角フラスコに入れ、活栓をせずに、はじめ必要量より少な目のテトラリンまたはデカリンを加え、飛沫を飛ばぬよう注意してゆるやかに攪拌し、完全に硫黄をとかしたのち、正確に必要な量 (JIS 原案では 1 種類ごとに 100 ± 0.002 g) をはかりとる。硫黄がとけるには案外時間がかかる。なおそのさいテトラリンでは S 分 2% までは 10°C 以上, 2~3% 20°C 以上, 3% 以上 30°C 以上の保温を必要とする。また、デカリンでは 1% 以下は室温でもとけるがそれ以上はとけにくいので 60~70°C の保温を必要とする。したがってデカリンの場合、実用上は 1% 以上には不適當である。標準液の S 濃度は、0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00% のごとく、低硫黄領域ほど多くの測定点をとる必要がある。

5・2 標準重油法 (20keV, 一定質量形)

1) 試薬 標準重油: 石油学会保証付の硫黄分 2% 付近のもの 1 種類から調製したほうがきれいな検量線が得られる。流動パラフィン: JIS 1 級, テトラリン, デカリンは JIS 1 級を用いる (5・1 参照)。

2) 標準液の調製 硫黄分 2% 級の標準重油を 2% 付近についてはそのまま、0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.00%, 1.50% については、原液を流動パラフィン、

テトラリン、デカリンのいずれかをを用いて希釈して用いる。たとえば、2.03S%の標準重油を用いて1.50S%にするには、測定試料セル容量を20.00gとすると、10ccの駒形ピペットを用いてまずデカリンを4mlほどセルに入れ、デカリン量を秤量、その上からピペットを用いて重油原液14.78gを添加し、細いガラス棒でよく攪拌、均一になったら、ピペットを用いてガラス棒を洗浄しながらテトラリンを添加して正確に20.00gにし、しばらく静置してから測定すれば、よい。風体差引型自動上皿天秤があれば少しの熟練で正確に秤量できる。この場合秤量にもとづく誤差は $\pm 10\text{mg}$ で測定したとしてS分として最大0.002%以下であり、問題ない。

一般に原液のS濃度を S_0 、作るべき標準液のS濃度を S 、セル規定質量を m_0 とすると、セルにはかり取るべき原液の量(m_0)は $m_0 = m_0 \times S/S_0$ 、加えるべきデカリンの量は、 $m_D = m_0(1 - S/S_0)$ で求められる。実際には攪拌棒の洗浄ならびに最終秤量用に、この値より1~2gほど少な目に、原液より先に入れて置くと均一溶液を無駄なく容易に作ることができる。

5.3 検量線の検定 (20keV, 一定質量形)

機器によりS%表示するためのセット方式は異なるが原理は共通である。いま、 $S=0\%$ のときの計測値(一定カウントに至るまでの計測時間)を T_0 、硫黄分S%の標準試料についての計測値を T とすると、近似的につぎの関係が成立する。 $T = \alpha S + T_0$ 。各測定点の T, S 値から、最小二乗法を用いて α, T_0 を求めることができる。また、得られた α, T_0 と上記関係式からそれぞれの S 値における計測値が計算で求められる。両者の差 ΔT が T の標準偏差 σ の2倍を超えるような場合は、その測定値は再検討を要する。なお、テトラリン等の計測値を除外して T_0 を求めれば、これらの水などの不純物をチェックできる。注意深く実験をすれば、 ΔT をすべて σ 値以内にすることも可能である。

5.4 機器性能簡易検査法 (20keV, 一定質量形)

前節において確認された正しい検量線が得られたならば、清浄で、デンケータ中に保存された専用セルと同様にして保存された3種類以上のプラスチック板またはアルミニウム吸収板($S=0\%, 0.5\%, 1\%$ および2%付近が望ましい。Aloka JSA 103型では理研計器製吸収板のセットがセルにぴったりで好つごうである。)をそれぞれ標準試薬法、標準重油法の検量線を用いたセット値により測定し、それぞれの S 相当値

を記録して置き、つねにセルとセットにしてデンケータ中に乾燥保存すれば、同形の機種について随時簡便に性能をチェックできる。従来は1点だけでチェックされたため検量線の傾きに変化を生じたか、全般に機器劣化を起こしたかの判別がしにくかったが、このような複数の2次標準試料の活用により機器性能を簡単にチェックすることができ再現性許容差をさらに小さくできる可能性がある。

5.5 その他

1) 20keV, 一定厚形硫黄分析計 現在、市販品はオンラインのみで、ラボ用はない。セルに試料を採取するさい、上面は平滑でなくてもよいが、放射線が透過する側面に気泡やむらができぬよう細心の注意を必要がある。試料密度の測定は測定温度において、JIS K 2249 原油および石油製品比重試験方法、またはそれにより校正された密度計によりおこなう。室温で固形の試料ではとくにこの点に注意を要する。これ以外は20keV, 一定質量形と同様である。

2) 6keV 放射線を用いた硫黄分析計 現在はほとんど用いられていない。この場合は C/H の影響を受けるので、デカリンとテトラリンを用いて4種類の C/H 標準液(C/H : 6.6, 7.5, 8.5, 9.9)を作り、それぞれで試薬調合法による検量線を作成し、これらを用いて試料の C/H に対応する補正をおこない硫黄分濃度を求める他は20keVと同様である。

6. 重金属等不純物の影響

6.1 石油中に含有される不純物

石油中には硫黄以外にごくわずかの窒素、酸素の他、金属を含んだキレート化合物が存在する。また採掘あるいは海上輸送の過程で塩分が混入することもある。しかしこれらは精製の過程でほとんど除去されるが、バナジウム、ニッケル等は容易に除去されず、放射線透過式イオウ分析計による硫黄分測定の妨害成分となる。とくにバナジウム、ニッケルは、原油中に広く一般的に存在し、その量はバナジウムで数10ppm~100ppm、ニッケルは数ppm~30ppm存在する。なかでもわが国に輸入される原油の25%余をしめるイラン・ヘビーはV, Niを多量に含んでおり、Vが100ppmに達するものがある。

6.2 不純物成分による誤差要因

原理の説明のさいにもちょっとふれたが、放射線透過式硫黄分析計による分析では、揮発成分の逸失に伴

う成分の変化とか放射性同位元素装備機器に共通した統計雑音に伴う問題等の一般的な要因のほかに、測定対象に水素、炭素、硫黄以外の元素、とくに重金属元素が多く含まれているとき、実際の硫黄分より多い目の測定値を示す誤差要因がある。

C_{mn} を問題とする各元素の濃度、 μ_{mn} をその元素の質量吸収係数とすると、これら不純物を含む試料に対する放射線の透過出力は(1)式を変形して、

$$I_s = I_0 \exp \left[-\rho t \{ \mu_0 C_0 + \mu_H C_H + \mu_S C_S + \sum_1^n \mu_{mn} C_{mn} \} \right] \quad (3)$$

とあらわすことができる。20keV の X 線に対しては、 $\mu_0 = \mu_H = \mu_{CH}$ において、

$$I_s = I_0 \exp \left[-\rho t \{ (\mu_S - \mu_{CH}) C_S + \sum_1^n (\mu_{mn} - \mu_{CH}) C_{mn} + \mu_{CH} \} \right] \quad (4)$$

の形に表現できる。したがって、不純物を含まない標準により校正された計器の、任意の試料に対する指示値を C_s' とすれば、つぎの関係をうる。

$$C_s' = C_s + \sum_1^n \frac{\mu_{mn} - \mu_{CH}}{\mu_S - \mu_{CH}} C_{mn} \quad (5)$$

ここで、 $\mu_{mn} - \mu_{CH} / \mu_S - \mu_{CH}$ をイオウ換算係数とよぶことにする。6keV の X 線に対しては、さらに C/H を入れて扱わねばならないが、類似の関係で取り扱うことができる。

原油中に一般に含まれている元素に対する光子の質量吸収係数と、硫黄換算係数を表 3 に示す。

(5)式と表 3 により不純物濃度の見当がつけば、およそその誤差の値を理論的に予測できる。

しかしながら実際の石油製品のように炭素、水素、硫黄以外にこれらの元素が共存している状態で硫黄分を測定する場合に理論的予測とは異なって複合した現象が生じ誤差が大きくなるのではないかと懸念する向きもあり、また個々の計器についても形式ごとに多少

表 3 不純物の硫黄分濃度換算表

X, γ 線のエネルギー	元素の種類	質量吸収係数 (cm ² /g)	H, C との質量吸収係数差 (cm ² /g)	S 濃度換算係数 (計算値) $\times 10^{-4}$ %/ppm	S 濃度換算係数 (実験値) $\times 10^{-4}$ %/ppm
20keV 付近 (20.5 keV)	H・C	0.365	—	—	—
	N	0.505	0.140	0.024	0.05
	O	0.73	0.365	0.062	0.08
	Na	1.78	1.415	0.24	—
	S	6.30	5.935	—	—
	V	17.8	17.44	2.9	3.0
	Fe	25.0	24.64	4.2	4.0
	Ni	31.0	30.64	5.2	5.4
6 keV 付近 (6.4keV)	H	0.398	-9.4	-0.058	—
	C	9.8	—	—	—
	N	14.0	4.2	0.026	—
	O	21.7	11.9	0.073	—
	Na	61.3	51.5	0.32	—
	S	173	163	—	—
	V	390	380	2.4	—
	Fe	71.2	61.4	3.8	—
	Ni	89.5	79.7	4.8	—

スペクトル分布が異なり、C/H 誤差も考慮されなければならないので、測定法の JIS を審議するに先立って 20keV 付近の放射線を用いた市販の硫黄分析計で実際にどの程度の誤差を生ずるかを調べるため、不純物として組成の明確な試薬を選定し、7 測定局^{注5)}により、バナジウム、ニッケル、鉄、酸素および窒素について、各 1 成分を 3 局ずつが分担して測定をおこなった。

注5) 東京都立アイソトープ総研、神奈川工試、東京電力、日本無線医理研、理学電機、東芝電気、横河電機

表 4 照合試験に使用した試薬

試薬名 記事	溶 質								溶 媒	
	結 晶 性 硫	ジフェニルサルファイド	ラウリルメルカプタン	バナドセン	フェロセン	ナフテン酸ニッケル	ビリジン	テトラヒドロピラン	デカリン	テトラリン
注目成分 wt %	S 100	S 17.2	S 15.8	V 28.1	Fe 30.0	Ni ₈ (公称値)	N 17.7	O 18.6	C/H 値 6.62	C/H 値 9.93
必要量 ※1	1.00 g /1%	5.81 g /1%	6.33 g /1%	35.6mg /100ppm	33.3mg /100ppm	125mg /100ppm	5.65 g /1%	5.38 g /1%	—	—
沸点 °C	444.6	296	142~5	—	—	—	115	60	189	207
発売元 規格等	小原化学薬品(株) JIS 特級 ※2	東京化成	和光純薬	日本化学(株) 特 級	和光純薬 特 級	日本化学産業	和光純薬 分光測定用特級	東京化成 特 級	関東化学 特 級	和光純薬 1 級

※1 注目成分濃度 100 g をうるための必要量

※2 コロイド状や無定形は不溶につき不可

一連の照合試験に用いた試薬の特性等を表4に示す。硫黄の試薬としてはジフェニルサルファイドを用い、デカリンを溶媒として、硫黄濃度1%溶液中に、バナジウム、ニッケル、鉄についてはおのおの0, 100, 300 500ppm, 酸素、窒素については、0, 2000, 5000, 10000ppmを含むように調合した。

不純物として用いた試薬は表4に示したとおりで、デカリンによく溶け、不純物元素以外は炭素、水素のみからなり、分子式の明確な物質を選んだ。試薬の純度等については蛍光分析、X線分析等により、照合試験に対する誤差は無視し得ることを確認した。なお、Ni成分については、当初ニッケロセンを用いたが、安定性ならびにデカリンへの溶解性に問題があるため、ナフテン酸ニッケルに替え、Niの含有量は化学分析とX線分析法により検定した。またナフテン酸ニッケル中の酸素については、微量であるのでその影響は無視した。なお、試薬の調合および検査は5機関^{注6)}で分担した。得られた測定結果は図5に示すとおりである。

照合試験実施の時点では標準重油等共通の標準試料がまだ確立されておらず、計器の校正についても各局で若干異なっていたため、ゼロ点が多少バラツキ、絶対値についても硫黄分換算で0.05wt%程度の相違を示す例もあったが、偏差指示値の傾向はよく合致しており、各不純物成分の換算係数は窒素を除き理論値と比較的良好一致を見た。

6・3 不純物濃度と硫黄濃度との相関性

精製された石油製品は一般に軽成分ほど硫黄分や重金属その他の不純物がすくない。

そして硫黄分は灯油以下の沸点の成分にはほとんど含まれず、重金属もとくに添加しないかぎり軽油以下の軽成分ではほとんど含まれないので、大部分の硫黄分およびV, Niなどの不純物は重油中に濃縮されて残留する。

図4は、わが国に多量に輸入されている原油8銘柄を選び、そのV, Niの平均濃度^{注7)}から灰分を逆算して、硫黄分濃度との相関を示したものである。この8銘柄は昭和47年にわが国に輸入された原油総量の75%以上に相当し、残り25%の大部分は東南アジア産その他のいわゆる良質原油であり、重金属の含有量も低い。石油中の灰分がすべてVとNiの酸化物であり、

注6) 電力研(V), 神奈川工試(Fe), 横河電機(Ni), 東京都立工技センター(N), 東芝電機(O)

注7) イオウ分析計専門委員会(47.3.24) 提出日石資料

図4 硫黄濃度と不純物濃度との相関

多くの例に見られるように、 $V/Ni=3$ とすると、灰分0.01%あたり硫黄分の測定誤差は0.026%に相当する。したがって1%以下の石油中の硫黄分濃度を測定する場合には、問題となるほど大きな誤差を生ずることはまれであろう。

のちに別報で述べられる各種重油による照合試験の結果でも、重金属の影響と考えられる重大な誤差はあらわれていないので、あえて補正值を出す必要はないかも知れないが、近似的補正法を考察してみる。

この8銘柄の傾向と輸入量の比率^{注8)}を考慮すると、本邦で流通している重油の硫黄分と灰分に関する平均的相関関係は、ほぼ図4の②—③を結ぶ線であらわされる。これから0.5%以上の硫黄分濃度に対する重金属補正の近似的な便法として、

$$C_S = C_{SM} - 0.0075 \times 2.6(C_{SM} - 0.500) \\ = C_{SM} - 0.02(C_{SM} - 0.500) \quad (6)$$

ただし、 C_S : 重金属補正した硫黄分濃度(%)

C_{SM} : 硫黄濃度の指示値(%)

2.6: 灰分の硫黄分換算係数0.026/0.01

0.500: 図4における直線の切片

0.0075: 図4における直線の勾配

が得られる。

近年、環境浄化の要請により石油精製の傾向として分解による軽質化や、重油直接脱硫技術の進歩に伴って、0.8~1.0%くらいの低硫黄濃度の重油の生産も増加している。軽質化の工程ではV, Niのような金属キ

注8) 石油学会誌, 19, (6) 81 (1973)

レート化合物は一般にアスファルトのような燃料油として不適当な残さ油に濃縮され、また、直接脱硫工程では、V, Ni 分のすくない残油が多用され、また脱硫工程の触媒表面にトラップされて製品中から除去される傾向にある。したがって実際上は上述のような補正もほとんど必要としないであろう。

7. C/H の影響

一般にパラフィン系の多い軽質油は水素分が多いため C/H が小さいが、芳香族を多く含む重質油は C/H が大きくなる傾向があり、産地、精製工程によっても多少変化するが、原油で 6～8、重油で 7～8.7 の範囲である注9)。

放射線透過式の硫黄分析計で 6 keV の X 線を使用したものでは図 2 に示したとおり C/H の影響を受ける。20 keV の X 線を使用するものでは誤差の要因にはならないはずであるが、個々の形式によるスペクトル分布の相違等によりなんらかの誤差を生ずるおそれもあるので、前章における照合試験と同じ 7 測定局が参加して、C/H の影響をたしかめた。サンプルは理想的には石油サンプルから調合するのがよいが、実際上困難であるため、純粋な有機溶媒と硫黄を含んだ炭化水素化合物を秤量して作成した。その試薬は表 4 に示したもののうち沸点が割合近接したデカリン、テトラリンとラウリルメルカプタンを調合して、C/H 6.7, 7.6, 8.5 に対し硫黄分 0wt%, 0.89wt%, 3.93wt% の合計 9 種の試料を各測定局に配布して測定した。なお、サンプルの調合は 1 機関注10)で購入秤量、区分、発送を一貫して行ない、サンプルの均一性を保持できるようにした。したがって各サンプルの秤量上のバラツキは防止された。なお硫黄濃度の秤量上の誤差は 0.001%, C/H 比に対しては 0.001 を目標とした。

また、硫黄濃度の秤量値は各測定局に伏せたままで試料配布をおこなった。得られた結果を図 5 に示す。この時点では機器の校正法がまだ統一されていなかったため、測定局により多少バラツキを出したが、硫黄分 0% で C/H 7.6, 3.93% で C/H 7.6 の 2 つのサンプルで零点、スパンを規正すると、図 5 に示すように、バラツキの少ないものになる。また、測定値に有意差の多くあらわれている # 2, 4, 5 測定局は、同一形式の計器を使用しているが、そのバラツキから C/H との相関はとくに認められない。したがって全体として

図 5 C/H 誤差試験結果

○：測定値に有意差なし
△：測定値に有意差あり、
数字は 1 C/H あたりの硫黄分
換算値(%)

C/H による有意差はないと考えられる。なお、硫黄分 0.89% のデータで絶対値のずれている局が二、三あったが、これも校正法の不統一に起因していると思われる。

8. むすび

これまでの検討結果のほかに、従来から知られているいくつかの問題点があげられる。たとえば、1 回の測定における読取り値は、最初の 1 回は異常値を示す場合があるので、連続 4 回測定読み取りを行ない、のちの 3 回の読取りの平均値をもって 1 回の測定値とする。そして試料採取からべつべつに行なった測定値間の値の差が硫黄分のその濃度範囲における繰返し性許容差を超えた場合は測定をし直さねばならない。また、同一の電源から硫黄分析計のほかにガスクロ等容量の大きな機器を電源容量一杯に接続して使用すると、思わぬバラツキの原因となりかねないので注意を

注 9) 熱管理技術講義
中央熱管理協議会

注 10) 横河電機

要する。試料の加温は赤外線ランプ使用が好ましく、水浴による加温は水分の混入によるバラツキの原因を作りやすい。などがあげられる。これらの問題点を参考に注意深く測定すれば十分満足すべき精度が期待できる。

一方、RI式硫黄分析計は放射性同位元素を装備し

- 注11) 1) 放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律（昭32, 法律第167号）
2) 労働安全衛生法（昭47, 法律第57号）
3) 職員の放射線障害の防止（昭38, 人事院規則）等

ているので、その所持、取扱いなどは放射線障害防止関係諸法規^{注11)}の規制をうける。したがってこれらの法規に違反しないよう注意する必要がある。

終りに本検討にかかわる照合試験、共同実験等に協力された石油連盟、ならびに本報告を編集された関係委員諸氏のご尽力に対し感謝の意を表するとともに、この資料が各地のRI透過型硫黄分析計利用者の指針として、測定精度の向上に若干でも資するところがあれば幸いである。