

けい光X線分析法による重油中イオウの定量

河 村 文 一・赤 間 美 文

1. 緒 言

重油は燃料として欠かせないものであるが、それに含まれるイオウは燃焼のとき亜硫酸ガスとなって公害の原因となる。そこで近年利用し初められているけい光X線法によって重油中イオウの定量分析を試みた。

SK α 測定強度は重油の C/H 比に影響されるが、内標準法を採用することによってそれを避けている^{1),2)}。本法も同様にタングステン管球から発生する散乱X線 WL α , WL β を内標準にして SK α /WL α, β とイオウ含有率の関係を求めた。イオウ分をボンブ法³⁾で求めたアスファルトを流動パラフィンで希釈して標準試料を調製し、直線性の検量線を得た。しかし、流動性試料の場合、測定中試料に気ほうが発生し測定面が一定しない。また、試料ホルダーからの出入が煩雑である。真空中で測定が行えない等の欠点がある。そこで著らは既報⁴⁾を参考にして、固体パラフィンとアスファルトを融解密和したものを標準試料者とし前試料と比較した。

2. 装置および測定条件

装置は理学電機社製けい光X線分析装置 KG-4 型, X線発生装置 D9C, 計数記録装置 5056B 型である。

測定条件は次のとおりである。

X線管球：フィリップス社製タングステン対陰極

電圧電流：42.5kV—28mA (固体試料 24mA)

分光結晶：EDDT

検出器：ガスフロー型比例計数管

ふんい気：真空, ヘリウム

測定方法：微分方式, 定時計数法

計数時間：80秒

スペクトル線：SK α , WL α , WL β

3. 試 薬

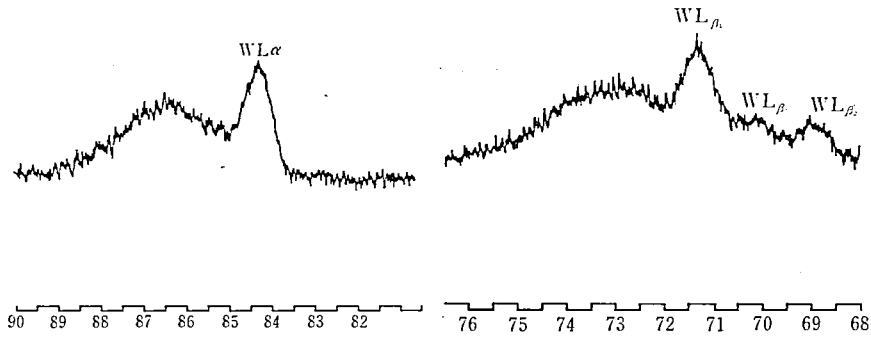
流動パラフィン, 固体パラフィン (各一級)

4. 実験および結果

4-1 ピークプロファイル

Fig.1 は内標準に用いた散乱X線 WL α , WL β である。

Fig.2 は重油および標準試料に使用した固体パラフィンの SK α , SK β 線である。固体パラフィンについてはX線装置の感度を最大にして測定を行ったが, 所定の角にイオウのピークはほとんど表われなかった。

Fig. 1 Profile of WL_{α} lineProfile of WL_{β} line

PHA : Differential

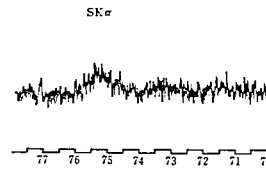
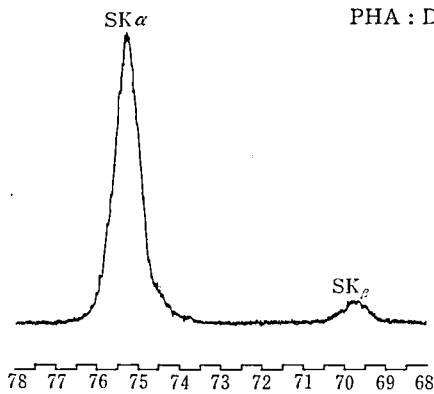


Fig. 2 Heavy oil

solid paraffin

Profile of SK_{α} line for heavy oil and solid paraffin PHA : Differential

4-2 検量線の作成

JIS ポンプ法にもとずいて求めた分析値 2.3% のイオウ分を含む流動性アスファルトと流動パラフィンとを混合均一化して 0.1~1.1% の範囲で標準試料を調製した。なお固体試

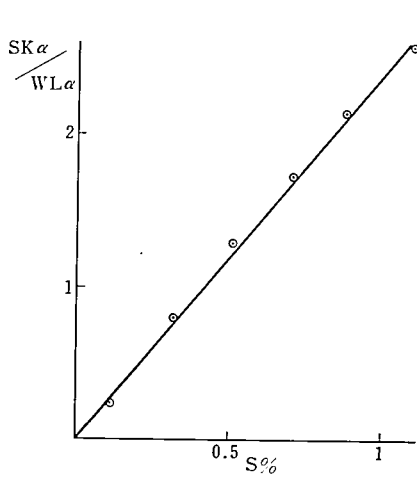


Fig. 3

Calibration curve for sulfur
Fluid standard sample (Ratio method)

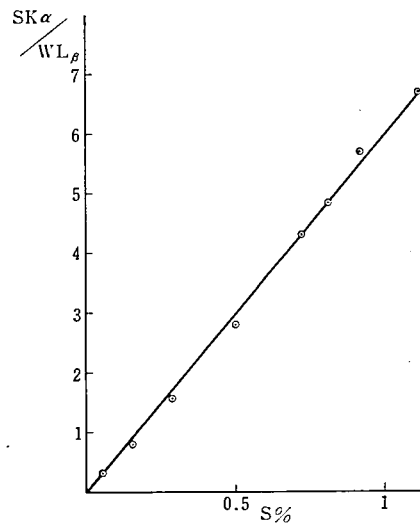


Fig. 4 Calibration curve for sulfur
Solid standard sample (Ratio method)

料については、同アスファルトと固体パラフィン
をビーカーに入れ 90°C 油浴中で完全に融解密和
した。これを塩化ビニール板上でアルミリング
(径40mm)の中に流し固化させ平滑な測定面を得
た。各試料について SK_{α} , $WL_{\alpha,\beta}$ およびそれら
のバックグラウンド強度を10回測定し平均値をと
った。Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に検量線を示す。

Fig. 5 において、同じイオウ濃度の固体試料
と流動性試料を比較した場合、固体試料の方は低
い電流にかかわらず高いX線強度を示している。
このことは流動性試料に使われるマイラーはく
(厚さ 6μ) によるX線吸収およびヘリウム流量
(2-3l/min)に起因していると思われる。

4-3 分析例

化学分析によるイオウ分が0.13, 2.61, 3.46%
の重油について測定を行った。同一重油について
パラフィンとの混合比を変え数個の試料を、検量
線作成と同様な操作で調製し、化学分析、絶対法
および内標準法による結果を Table 1 に示す。なお各スペクトルについて10回測定し平

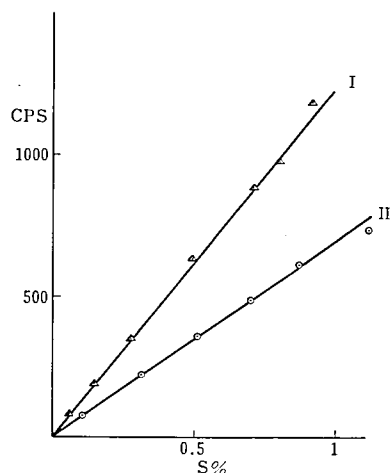


Fig. 5 Calibration curve for sulfur
I : Solid standard sample
(Absolutemethod)
II : Fluid standard sample

Table 1. Comparison of results obtained by solid sample with fluid sample.

Sample	A	Solid sample						Fluid sample					
		Heavy oil (%)	Chemical Analysis(%)	$SK_{\alpha}WL_{\alpha}$	$SK_{\alpha}WL_{\beta}$ ratio method (%)	$SK_{\alpha}CPS$	Absolute method (%)	Heavy oil (%)	Chemical analysis(%)	$SK_{\alpha}WL_{\alpha}$	$SK_{\alpha}WL_{\beta}$ ratio method (%)	$SK_{\alpha}CPS$	Absolute method (%)
	1	11.9	3.46	2.17	3.04	489	3.26	2.4	3.46	0.19	3.38	59	3.63
	2	17.3		3.28	3.14	684	3.14	9.0		0.71	3.27	208	3.40
	3	23.2		4.56	3.27	924	3.16	15.3		1.29	3.48	366	3.52
	4	28.9		6.06	3.47	1168	3.19	20.5		1.77	3.58	481	3.46
	5	33.8		7.30	3.58	1378	3.22	27.1		2.35	3.60	631	3.43
	Average				3.30		3.19				3.46		3.49
	Standard deviation				0.287		0.301				0.122		0.096
Sample	B												
	1	17.1	2.61	2.34	2.27	518	2.40	4.1	2.61	0.25	2.48	76	2.71
	2	24.1		3.50	2.41	730	2.40	11.9		0.72	2.52	215	2.66
	3	28.7		4.15	2.40	873	2.41	19.2		1.19	2.56	328	2.51
	4	33.4		4.99	2.47	999	2.37	27.3		1.63	2.47	439	2.37
	5	37.5		5.60	2.48	1114	2.35	34.9		2.05	2.44	539	2.27
	Average				2.41		2.39				2.49		2.50
	Standard deviation				0.243		0.252				0.138		0.221
Sample	C												
	1	23.2	0.13	0.16	0.11	34	0.12						
	2	32.8		0.23	0.12	46	0.11						
	3	43.9		0.32	0.12	63	0.11						
	4	49.2		0.35	0.12	68	0.11						
	5	54.2		0.35	0.11	84	0.12						
	Average				0.12		0.11						
	Standard deviation				0.017		0.019						

均値を求めた。精度は化学分析値との差の標準偏差で表わした。

結 語

固体試料は液体試料に比較して、平滑な測定面をもっている上、取扱いが便利である。そして、真空中で長時間安定したX線強度が測定される等の利点がある。

なお本法によると内標準法も絶対法もほとんど同じ精度で分析できた。このことは重油をパラフィンで希釈した結果マトリックスの影響が低減したものと考えられる。

X線分析法が化学分析法より低い値を示していることについては、試料調製に検討の余地が残されていると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 渋谷陽子, 西山英輔, 柳ヶ瀬健次郎: 分析化学., 16, 123 (1967)
- 2) 渋谷陽子, 西山英輔, 柳ヶ瀬健次郎: 分析化学., 16, 440 (1967)
- 3) JIS. K-2263 (1965)
- 4) 柳ヶ瀬健次郎: 分析化学., 18, 1321 (1969)