

## SLFA Seriesによる船舶燃料の簡易硫黄濃度分析

Sulfur Concentration Analysis of Marine Fuel Oil with SLFA Series

青山 朋樹

Tomoki AOYAMA

気候変動に関する国際連合枠組条約によって2015年にパリ協定が制定され、船舶業界においても2020年から始まる船舶燃料中の硫黄濃度規制が強化される。対策として既存船舶が低硫黄濃度燃料を採用する場合には、通常海域から規制海域へ船舶が進入する際に高硫黄濃度燃料から高価な低硫黄濃度燃料への切り替えを管理するため、供給燃料中の硫黄濃度の連続分析は必須である。最も簡易かつ的確な測定手段として蛍光X線分析があり、本稿では蛍光X線硫黄分析装置SLFA-60Mの装置概要、性能、メンテナンス性について紹介する。

Following The Paris Agreement (2015) by United Nations Framework Convention on Climate Change, new regulation of sulfur concentration of marine fuel oil will be applied from 2020, and existing vessels will have to change their fuel oil from normal type to expensive low sulfur type before entering the regulated marine area properly. The continuous monitoring of sulfur concentration of inlet fuel oil will be also indispensable, where X-ray fluorescence method is most simple and accurate for this application, so our SLFA-60M sulfur-in-oil analyzer is introduced in this article.

### はじめに

1992年から始まった気候変動に関する国際連合枠組条約 (United Nations Framework Convention on Climate Change 略称: UNFCCC) によって、気候変動枠組条約締約国会議 (Conference of the parties 略称: COP) が毎年開催され1997年に京都議定書、2015年にパリ協定が制定された。パリ協定では世界の平均気温上昇を抑えるため、21世紀後半には温室効果ガスの排出量を森林などが吸収できるレベルまで低減することを目標に定められた。このように環境問題の世界的な取り組みが一層強化され、この動きは船舶業界においても同様である。特に2020年から始まる船舶燃料中の硫黄濃度に関する規制では、従来から規制される硫黄濃度値よりもかなり低く設定されるため、船舶業界も排出量低減に向けて大きく動き出している。本規制は環境への硫黄酸化物の排出量低減を目的としているが、排出量低減のための方法は主に3種類ある。

- (1) 従来の重油を使用し、排ガス処理装置を取り付ける。
  - (2) 天然ガスエンジン (LNG) への変更
  - (3) 低硫黄濃度燃料の採用
- (1), (2) については現行の船舶に対して大規模な改修が必要であるため、主に新造船に採用される。(3) については現有的設備で燃料/潤滑油の交換のみで対応可能であるが、

大気汚染物質放出規制海域 (ECA 海域) と通常海域で燃料の切り替えが必要となる。特に通常海域からECA海域へ船舶が進入するときは、高硫黄濃度燃料から低硫黄濃度燃料に切り替わる。このため、燃料切り替えが正確に完了したかどうかを確認しなければならず、エンジンに供給される直前の燃料を分析しておく必要がある。また、切り替え不備のリスクを低減するためにECA海域に入る前から燃料を切り替える必要があるため、低硫黄濃度燃料に切り替える適切なタイミングを見積もるためにも硫黄濃度測定は有効である。

燃料中の硫黄濃度は古くから測定されており、ISO/ASTM/JISなどで測定方法が規定されている。燃料中の硫黄濃度を最も簡易に測定する方法として蛍光X線分析があり、パイプライン、石油精製所、発電所など燃料が精製、消費されるところで使用されている。蛍光X線分析装置は、非破壊測定手法であるため、分析後もサンプルをそのまま後段の詳細分析に用いることができる。それゆえ、蛍光X線分析装置は様々な分野のスクリーニング分析に広く活用されている。特に船舶における燃料中硫黄の分析については、分析の専門家ではない乗組員が日常作業の一部として燃料中硫黄の分析を行うため、蛍光X線分析装置の分析操作は簡単であることが要求される。

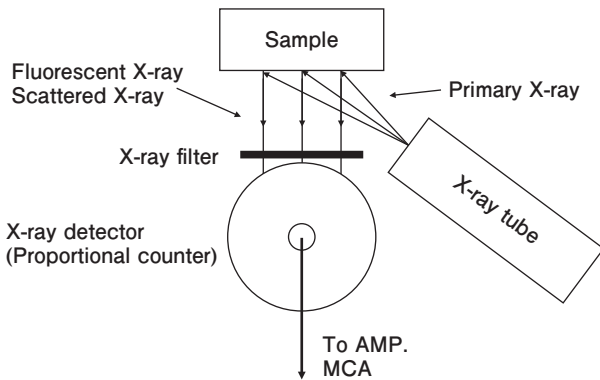


Figure 1 System outline



Figure 2 Outside appearance of instrument

### 蛍光X線分析による燃料中硫黄測定

蛍光X線分析について説明する。試料にX線を照射することで発生する蛍光X線を検出しエネルギースペクトルを得ることができる。発生した蛍光X線のエネルギーは試料に含まれる元素によって異なるため、元素ごとのエネルギー強度を観測することで定性・定量分析を行う。燃料中硫黄の分析においては、1次X線をサンプルとなる燃料に照射すると、試料に含まれる元素に対応した蛍光X線(硫黄の場合 2.3 keV)が発生する。一部の照射X線は試料によって散乱され、散乱X線となる。装置の概略図をFigure 1に、装置外観をFigure 2に示す。本原理の詳細は文献[1]の解説を参照されたい。

照射X線の強度が一定であれば、発生する硫黄の蛍光X線の強度は試料に含まれる硫黄の濃度と相関が得られるため、あらかじめ硫黄濃度が既知の複数の標準試料を測定することで検量線定量が可能である。

### X線信号検出処理

本装置において試料から出た蛍光X線と散乱X線は、比例計数管に入りX線のエネルギーに比例した電荷が生成される。この電荷はプリアンプで電圧信号に変換された後、スペクトル処理回路を通過してマルチチャンネル波高分析器に

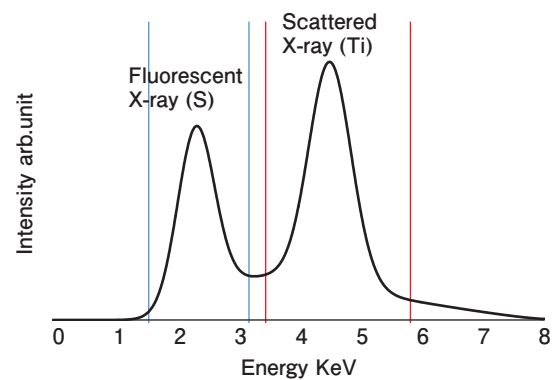


Figure 3 Measurement spectrum

蓄積され、エネルギースペクトルが得られる。Figure 3は試料から出た硫黄の蛍光X線と散乱X線を比例計数管で計測した場合のスペクトルの模式図である。このスペクトルの、硫黄の蛍光X線に相当する領域の面積(S)を散乱X線に相当する領域の面積(B)によって規格化することにより、試料のマトリクス影響を補正することができる。

### 定量分析

複数濃度水準の重油標準試料をあらかじめ測定して硫黄濃度と蛍光X線強度の関係式を導出し、検量線を作成することで定量分析を行うことができる。1%から10%の濃度域においては、硫黄濃度が増えることによって起こる蛍光X線の自己吸収効果によって濃度とX線強度の関係は直線近似できなくなるため、2次式による近似を用いる。

広い濃度範囲で使用する場合、試料に合わせて濃度の異なる検量線を選択する必要がある。SLFA-60Mでは、検量線を選ぶ手間を省くために検量線自動選択機能を搭載しており、複数の検量線を記憶し、測定対象の濃度によって、低・中・高濃度の3種類の検量線を自動で切り替える。船上の硫黄分析においては3%程度の高濃度硫黄燃料から0.1%の低濃度硫黄燃料を測定する必要があり、それぞれの濃度域に合わせた検量線をあらかじめ用意しておくことで正確な分析が可能となる。重油標準試料を用いた検量線をFigure 4に、0.2%試料に対する測定の再現性をTable 1に

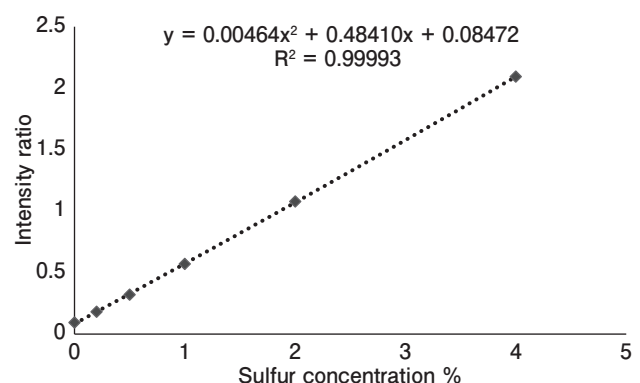


Figure 4 Calibration curve

Table 1 Result of repeatability test

Measurement number	Measurement value
1	0.1946
2	0.1949
3	0.1948
4	0.1950
5	0.1951
6	0.1956
7	0.1954
8	0.1950
9	0.1956
10	0.1951
Average	0.1951
Standard deviation	0.0003

記載する。0.2%試料に対して0.0003%の標準偏差で測定することができ、この標準偏差 $\sigma$ は0.1%試料に対しても同程度となる。0.1%の規制値に対して、 $3\sigma$ で再現性を規定すると0.0990%の安全閾値を設けることで確実に0.1%を下回っていることを規定できる。

## 日常の装置管理

検量線定量を行う場合、分析前に装置が正常かどうか確認する必要があるが、船上では多種多様の標準試料を管理することが困難であることと、標準試料をすべて消費した場合を考え、固形の確認試料で代用することも行われている。固形確認試料は硫黄相当濃度が値付けされており、この確認試料を実試料分析前に分析することで装置の正常・異常／コンタミネーションの有無などを判断することができる。

## メンテナンスの自動化

X線スペクトルのピークの位置は装置の使用状況により変化するため、エネルギー校正を日常的に行う必要がある。スペクトルのエネルギー校正は通常、エネルギー校正用の試料を測定し、ある特定元素のピーク位置から実際のピーク位置との差を計算し、検出器の補正係数を算出することで行われる。SLFA-60Mはスペクトルのエネルギー位置がずれた場合に、自動的に補正係数を調整して、エネルギー校正処理を実施し、メンテナンスを自動化している。エネルギーシフトの変動要因として、比例計数管の内部ガス組成の変化などによる出力パルスの波高値の変化や、プリアンプやアナログデジタルコンバータ(ADC)は周囲温度の変化や経年変化による特性の変化がある。これらの要因でスペクトルのエネルギーシフトが起きると、正確な測定ができなくなるため、試料を測定した時に得られる硫黄の蛍光X線ピークと、チタンの散乱X線ピークを常時監視し、硫黄のピーク位置もしくはチタンの散乱X線のピーク位置が

所定のエネルギーになるように、自動的にエネルギー校正を行っている(硫黄とチタンのピークの強度値の高い方を校正に使用)。この処理により、測定中の環境変化や比例計数管の経年変化によるエネルギーシフトが起こっても常に正確な測定ができる。

## おわりに

本稿では蛍光X線硫黄分析装置SLFA-60Mの装置概要、性能、メンテナンス性について簡単に紹介した。船上のオペレータは分析の専門家ではなく、最小限の操作、注意で正確な値を出すことが要求される。本装置は日常的に確認試料を測定する必要があるが、それ以外のメンテナンスは必要なく試料を作成・セット・分析の簡単な分析フローにより結果を得ることができる。

\*本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

## 参考文献

- [1] 岡田義明, *Readout(HORIBA technical report)*, 5, 43(1992)



### 青山 朋樹

Tomoki AOYAMA

株式会社 堀場製作所  
科学・半導体事業戦略室  
Scientific / Semiconductor Segment Strategy Office  
HORIBA, Ltd.