

# Product Introduction

新製品紹介

## 蛍光X線硫黄・塩素分析計 MESA-7220V2

X-ray Fluorescence Sulfur/Chlorine-in-Oil-Analyzer MESA-7220V2

上田 英雄

UEDA Hideo

マイク ポール

Michael POHL

自動車用燃料中の硫黄濃度規制値は世界各国で年々厳しくなっており、10 mg/kg以下が要求されている。製油所では、原油の脱硫処理コストを低く抑えるため、原油に含まれる硫黄濃度を正確に把握しておく必要がある。新しく開発したMESA-7220V2は、硫黄濃度が数%を超える原油から、数ppmの石油製品までを簡単に測定でき、ASTM規格D7220に対応し、単色化エネルギー分散型蛍光X線分析法を適用した広い濃度域の硫黄濃度測定が可能な装置である。

キーワード

ASTM D7220

単色化エネルギー分散型蛍光エックス線分析法

単軸湾曲高配向性熱分解グラファイト

バックグラウンドの低減

検出下限1 mg/kg

The regulations for sulfur concentration in the automotive fuels have now started going down to 10 mg /kg around the world. In the refineries, it is necessary to control the costs for de-sulfurizing the incoming crude oil. In order to do this, it is required to know the incoming sulfur concentration as well as the clean crude oil being distilled in the refinery. The logical technology to employ is Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry as it can easily measure the mass % levels of sulfur in crude oil as well as the ppm (mg/kg) levels of sulfur in the final product. The HORIBA MESA-7220V2 has been developed in order to meet these two concentration ranges and everything in between.

Key words

ASTM D7220

Monochromatic Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

Singly curved Highly Oriented Pyrolytic Graphite

Lower back ground

Limit of Detection less than 1 mg/kg

### はじめに

全ての原油に硫黄は含まれており、精製された燃料の中にも硫黄が含まれている。硫黄が燃焼することで引き起こされる公害や、硫黄による触媒被毒を防ぐため、燃料中の硫黄濃度の規制は強化されている。米国では、ガソリン中の硫黄濃度は、第3次排ガス規制(Tier 3)によって10 mg/kg以下となり、将来的にはさらなる強化が予想されている。

米国での軽油規制に関しては、1990年台中頃に500 mg/kgであったが、2006年には15 mg/kgとなった。これらの規制は当初、自動車燃料だけを対象とするものであったが、建設現場で使用される重機や列車、家庭の暖房燃料にまで範囲を広げ、船舶業界への適用も計画進行中である。MESA-7220V2はこれらの市場の要求に応えるべく開発された。

市場からの要求を原油中の硫黄に限れば、ASTM D4294は非常に有用で、低コストを実現する分析手法である。硫黄

濃度範囲が17 mg/kg~4.6 mass %で、原油分析の要求を十分に満たしている。これらの要求に対応する製品をHORIBAは長年にわたって開発し続けており、現行モデルではSLFA-60, SLFA-6100, およびSLFAS-6800<sup>[1]</sup>がある。これらの装置は特装車両の中や、船上、試験機関などでの試料分析に使用されている。

近年、硫黄濃度規制値が減少し、D4294では要求される感度を実現できなくなってきた。そのため、分析手法の変更が必要となり、蛍光X線スペクトル上のノイズ成分を減少させ、小さな硫黄ピークでも容易に検出し、定量できる手法が採用された。これは微量硫黄検出専用のX線光学系を用いて、不要な信号がスペクトルに現れないようにする手法であった。この取り組みによって、MESA-7220とASTM規格D7220が出来上がった。

## ASTM規格D7220-12

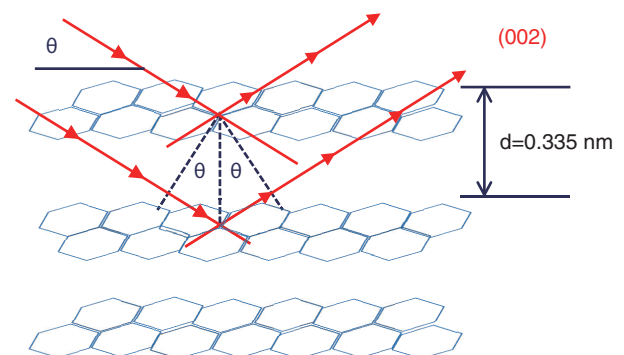
ASTM規格D7220の改訂版は2012年に作成され、新しい燃料分析の要求に沿った規格となった。その規格は、多くの石油製品を対象としたもので、ガソリンをはじめ、家庭での暖房用やジェット機用の燃料までも含んでいる。濃度範囲は3 mg/kg~942 mg/kgで、エネルギー分散型蛍光X線分析手法を基に、多くの新しいX線光学開発要素を取り込んでいる。例えば、銀またはパラジウムをターゲット材とするエンドウインドウ型のX線管が指定されている。X線管から発せられたX線は、X線回折格子として機能する高配向性熱分解グラファイト(HOPG)の結晶に照射される。この光学系ではブラッグの条件を満たす銀もしくはパラジウムのエネルギーだけに単色化され、分析対象を入れた試料セルに集光される。

試料から発生する硫黄の蛍光X線の検出に用いられるのは、シリコンドリフト検出器(SDD)が一般的で、エネルギー分解能が175 eV (5.9 keVかつ10 kecpsの条件)以下と規定することでスペクトル上の塩素ピークを硫黄ピークから分離することができる。石油製品試料にこれら2つの元素が含まれていても、ピークを分離することができるため、硫黄定量への塩素影響を防止することができる。

また、大気中の微量アルゴンによる影響を避けるために、X線光学系を4.0 kPa以下の真空に保つ必要があり、さらに得られた信号を整え、データを処理する電気回路を備えておく必要がある。これらの技術によって、X線強度計測やスペクトル解析が確かなものとなり、X線スペクトルのバックグラウンド減算やピークデコンボリューション、そしてピークの重なり補正計算が行われ、最終的にX線強度から硫黄濃度への演算が行われる。

## X線光学系とその性能

MESA-7220V2は、銀ターゲットのエンドウインドウX線管と、Ag-L $\alpha$ 線だけを抽出するHOPG結晶を備えた単色化エネルギー分散型蛍光X線分析装置である。単色化されたX線は試料セルに入射し、試料から発生するX線をSDDで検出する。HOPG結晶<sup>[2]</sup>はポリイミドフィルムを層状に重ね合わせて、高温高圧下で成型されて作製され、得られた黒鉛ブロックは高配向性のカーボン層で構成されている。この材料は、Figure 1に示すように、 $2.98 \pm 0.02$  keVのAg-L $\alpha$ 線だけを単色化して取り出す回折格子として機能する。この結晶は湾曲しており、その曲率は、X線ビームを収束させるために必要である。曲率半径が2Rに湾曲したHOPG結晶は、半径Rのローランド円<sup>[3]</sup>と呼ばれる収束光学系を形成する。Figure 2に示すようにX線源とHOPG結晶表面の中心、またサンプル表面の焦点が、半径Rの同一ローランド円上に配列されている。この結果、サンプル表面の焦点は図に示す様にライン形状となる。Figure 3に、MESA-7220V2の光学系の概要を示す。X線の発生点となる銀ターゲットS、HOPG結晶表面の中央Cと試料セル下面Fはローランド円上に配置され、HOPG結晶は検出されるS-K $\alpha$ 線が最大となるように回転調整できる機構となっている。



$$\begin{aligned} \text{Bragg's Law: } n\lambda &= 2d \sin \theta \\ \text{Ag-L}\alpha: 2.98 \text{ keV} &\rightarrow \lambda = 0.416 \text{ nm} \\ \theta &= 38.33 \text{ deg (} n=1 \text{)} \end{aligned}$$

Figure 1 HOPG

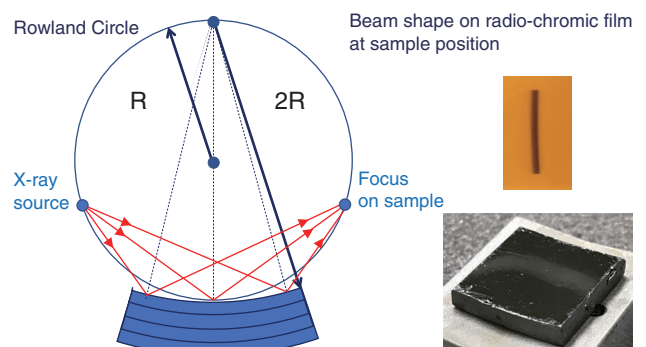


Figure 2 Singly curved HOPG

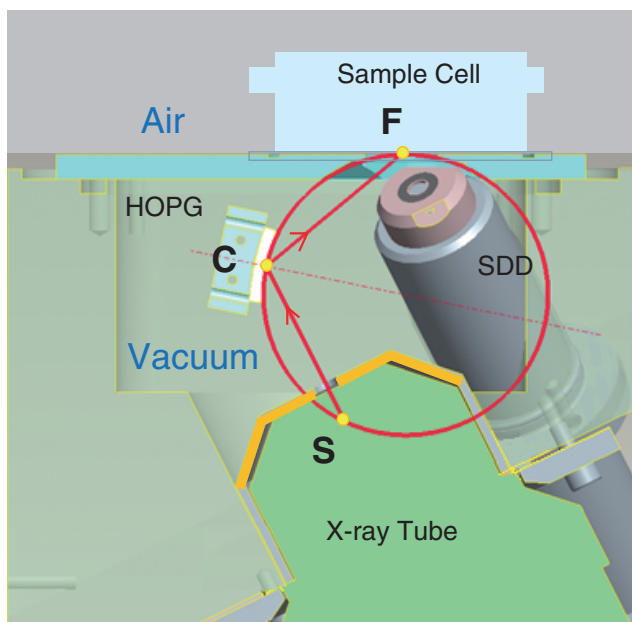


Figure 3 X-ray optics

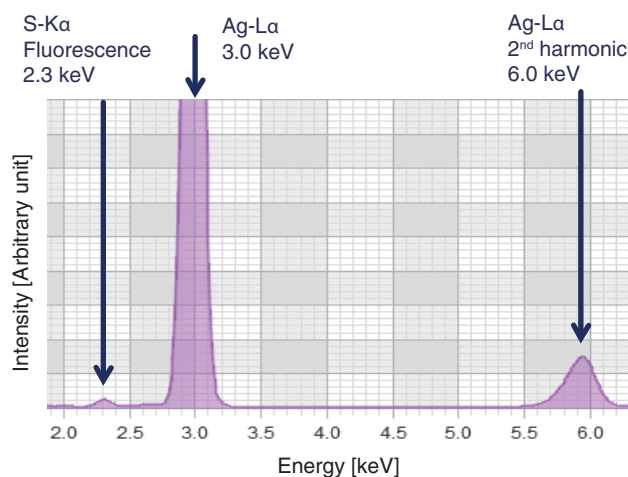


Figure 4 X-ray spectrum

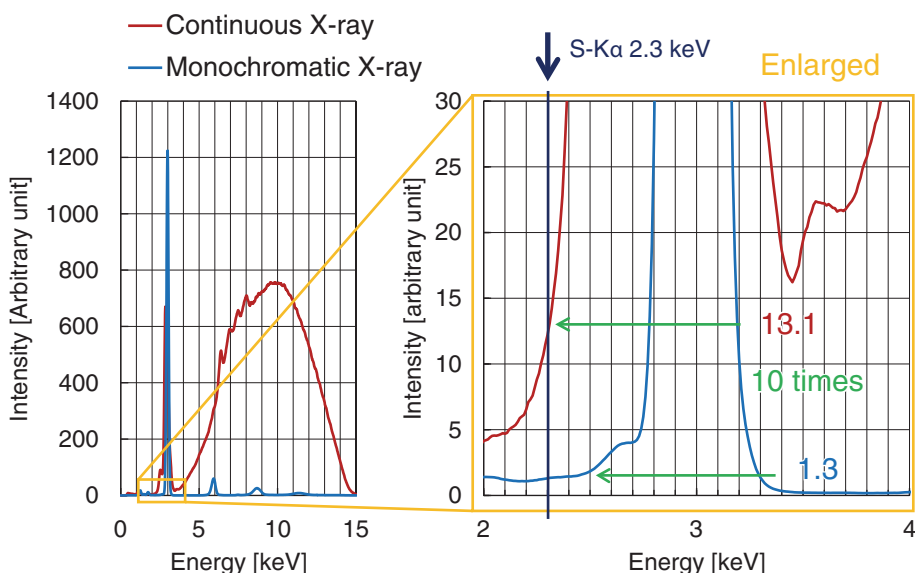


Figure 5 Lower back ground

Figure 4は計測例で、HOPG結晶によって回折されたAg-La線とその2倍のエネルギーを持つX線が示されている。前者はX線管のターゲット材である銀の特性X線で、後者はX線管から発せられた連続X線由来のものである。この光学系では蛍光X線と回折後に試料面で散乱したX線の両方が観測されている。

Figure 5にはブランク鉱物油試料(硫黄含有量ゼロ)を連続X線と単色化X線で励起した場合のスペクトル比較例を示す。この比較から、X線の単色化によりS-Ka線計測時のバックグラウンドが10倍改善したことが判る。検出下限(LOD)は、連続X線励起で3.2 mg/kgであったものが、単色化X線励起で0.5 mg/kgとなり、MESA-7220V2が、優れた感度を有していることが確認された。

## MESA-7220V2の特徴と利点

(1)ユーザビリティ(オートサンプリング, 真空窓)

新しく開発したターンテーブルは、Figure 6に示すような試料交換システムを提供するためのオプションであり、試料セルを8箇所配置して自動的に測定することができる。単色化されたX線は、ポリイミド膜の真空窓を介して試料セルに入射するが、窓が汚れた場合には、ユーザー自らが簡単に交換することができる。

(2)検量線(測定モード, 検量線自動選択)

システムは、硫黄分析、塩素分析、硫黄と塩素の混合分析、および酸素によるX線吸収を補正した硫黄分析の4つの分析モードを提供する。また、さらに拡張された検量線の自



Figure 6 MESA-7220V2 and the optional 8 positions turntable

動選択機能は、S-K  $\alpha$  線の強度に応じて、低、中、および高濃度範囲のどの検量線を適用するかを自動で決定する。これら3つの検量線を組み合わせて、1つの連続した検量線を指定しているかのようなシンプルなオペレーションを実現できる。

## アプリケーション

### (1) 石油製品中の硫黄

多種多様な燃料中の硫黄分析を1 mg/kg以下の検出下限で行うことができる。ASTM規格4294にも準拠しており、原油や残油のような高濃度の硫黄を含む試料にも有用である。

### (2) バイオ燃料中の硫黄

環境規制を背景に、E10と呼ばれるエタノールと混合されたガソリンやB85と呼ばれる脂肪酸メチルエステル (FAME) と混合されたディーゼル油等の酸素を含有するバイオ燃料が普及している。酸素補正機能により、これらのエタノール、バイオディーゼルやその混合燃料、および改質ガソリン中の硫黄分析が可能となる。この酸素補正機能は酸素からの散乱X線を分析するもので、専用の検量線を作成することで自動的に補正が行われている。

### (3) 原油中の残留塩素

Cl-K  $\alpha$  線のエネルギーはS-K  $\alpha$  線よりも、励起X線源であるAg-L  $\alpha$  線に近接しているため、硫黄よりも塩素のほうが高感度で、検出下限は0.6 mg/kgとなっている。しかし、高濃度の硫黄が存在する試料中での微量塩素分析は困難であるとされていた。MESA-7220V2では、適切に硫黄と塩素のピークを分離することにより、ASTM規格D4929に示されるような原油中の数ppmの残留塩素分析にも対応できるようになった。

## おわりに

MESA-7220V2はASTM規格D7220とD4294の硫黄濃度分

析に対応し、さらにD4929に規定される微量の塩素定量を行うのにも適した装置である。その適用範囲は市場ニーズに合わせてさらなる拡大が期待できる。

\*編集局注：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] 大澤澄人：“蛍光X線硫黄分析計 SLFA-60”，p.115, *Readout* (HORIBA Technical Report), **42**(2014)
- [2] Cynthia G. Zoski: “5.2.1 Highly Oriented Pyrolytic Graphite”, p.115, *Handbook of Electrochemistry*(2007).
- [3] Jeroen A. Van Bokhoven, Carlo Lamberti: “6.6.2 X-ray emission spectrometers”, p.141, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*(2016).



### 上田 英雄

UEDA Hideo

株式会社 堀場製作所  
開発本部 科学・半導体開発部  
Scientific & Semiconductor Instruments R&D Dept.  
Research & Development Division  
HORIBA, Ltd.



### マイク ポール

Michael POHL

Vice President  
Horiba Instruments, Inc.  
Ph. D.