

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

---

## 蛍光 X線硫黄分析計 S L F A - 1 8 0 0

Model SLFA-1800 Fluorescent X-ray Analyzer  
for Sulfur in Oil

岡田義明  
Yoshiaki OKADA

(Pages 43-51)

---

株式会社 堀場製作所



## 蛍光 X 線硫黄分析計 SLFA-1800

## Model SLFA-1800 Fluorescent X-ray Analyzer for Sulfur in Oil

岡田 義明

Yoshiaki Okada

---

**要旨**

重油などの燃料油中の硫黄分を簡単に測定できる蛍光 X 線硫黄分析計は、この20年近くの間、大気汚染の防止に役立てられている。近年、環境問題はさらに重要性を増してきており、それとともに、硫黄分析計の性能も向上してきている。1991年8月に発表したSLFA-1800は、操作性の向上が図られているほか、さらに温度気圧補正、オートゲインコントロール、自己診断機能などの新しい機能を備えている。その結果、操作や保守が容易になり、さらに、温度影響や気圧影響が非常に小さくなって長期安定性が向上した。また、実用上暖機時間の必要がなくなった。

**Abstract**

For approximately the past twenty years, anti-air-pollution activities have made on the use of fluorescent X-ray analyzers that enable the simple measurement of sulfur concentration in fuel oil and heavy oil. In recent years, as environmental problems have become increasingly acute, the technology of sulfur analyzers has become progressively sophisticated. Horiba's Model SLFA-1800, an easy-to-use sulfur analyzer introduced in August of 1991, offered numerous new features, including correction for temperature and atmospheric pressure, automatic gain control, and self-diagnosis functions. As a result, the SLFA-1800 is much easier to use and simpler to maintain; in addition it is much more resistant to changes in temperature and atmospheric pressure. This has improved the long-run reliability and eliminated warm-up time.

**1. はじめに**

スルファ  
SLFA シリーズの最初の製品は、X線管を使用した国産初の硫黄専用分析計として1974年9月に発売されたSLFA-200である。SLFA-200は、当時としてはまだ珍しかった四則演算専用のLSIを搭載していた。その後、SLFA-300、SLFA-500が発売され、さらに、SLFA-800、SLFA-920とモデルチェンジの後、1991年8月には新製品SLFA-1800を発表した。これまでのSLFAシリーズの出荷台数は、累計で1000台を越えており、国内だけではなく北米、南米、東南アジア、中近東、欧州各国と世界中で使用されている。

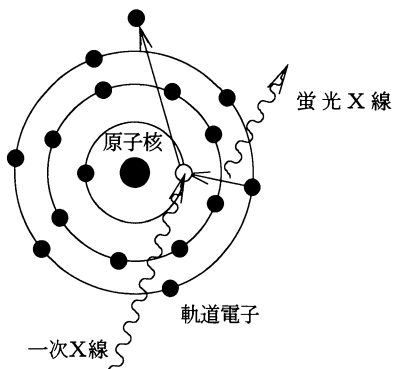


図1 蛍光X線発生の様式  
Generation of fluorescent X-rays

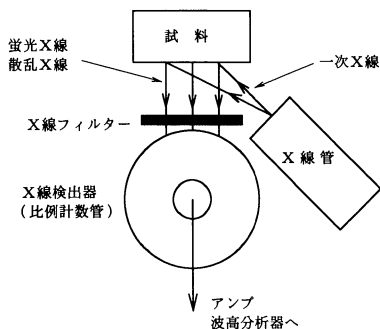


図2 SLFA-1800の測定様式図  
SLFA-1800: Principles of measurement

\* eV は、電子ボルトまたはエレクトロンボルトと読み、X線のエネルギーの単位として一般に使われている。SI単位のジュール(J)単位では、 $1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}\text{J}$ となる。また、エネルギー(E)をkeV単位で、X線の波長( $\lambda$ )をオングストローム(A)単位で表した場合に、 $\lambda=12.4/E$ の関係がある。

SLFAは、主に重油など燃料油の中に含まれている硫黄濃度を測定するために用いられる。燃料油中の硫黄は、燃やすと亜硫酸ガスを発生して大気汚染のもととなるだけでなく、近年大きな問題となっている酸性雨の原因のひとつでもあり、硫黄測定は一層重要になってきている。さらに、最近の世界的な環境問題への関心の高まりの中、汚染物質の排出規制などは一層厳しくなると予想され、硫黄の測定に対しても、これまで以上の測定精度が要求されるようになってくる。

以下に、SLFAの測定原理を述べた後、SLFA-1800の特長と主な性能を紹介する。

## 2. 測定原理

石油製品中の硫黄分の試験方法については、JIS K2541(原油及び石油製品硫黄分試験方法)で規定されている。SLFAはこのJISで規定されている放射線式(励起法)に該当している。また、放射線式の硫黄分測定器については、JIS B7995(原油及び石油製品中の硫黄分自動計測器)にその規定があるので参考にさせていただきたい。

さて、SLFAで使用されているX線というのは、波長が非常に短くエネルギーが高い電磁波である。このX線を原子に照射すると、光電効果により原子が電離され、内殻電子の空席ができる。すると、外側の電子がその空席に移動し、そのエネルギー差に相当するエネルギーを持ったX線が放出される。(図1)

この放出されたX線は、その元素に固有のエネルギーを持っているため、特性X線あるいは固有X線と呼ばれる。また、とくにX線で励起された場合には、蛍光X線と呼ばれている。

SLFAでは、硫黄の分析にこの蛍光X線を利用している。図2に示すように、X線管で発生したX線を試料に照射すると(試料に照射するX線を一次X線という)、一次X線の一部は試料中の原子を励起して蛍光X線を発生させ、残りの一次X線のほとんどは試料で散乱される。この散乱X線は、一次X線とほぼ同じエネルギーをもっており、SLFAの場合では大部分はエネルギー4.5keV\*のチタンの特性X線である。一次X線の強度が同じであるとすれば、発生する硫黄の蛍光X線(エネルギー2.3keV)の量は試料に含まれている硫黄の量にほぼ比例する。

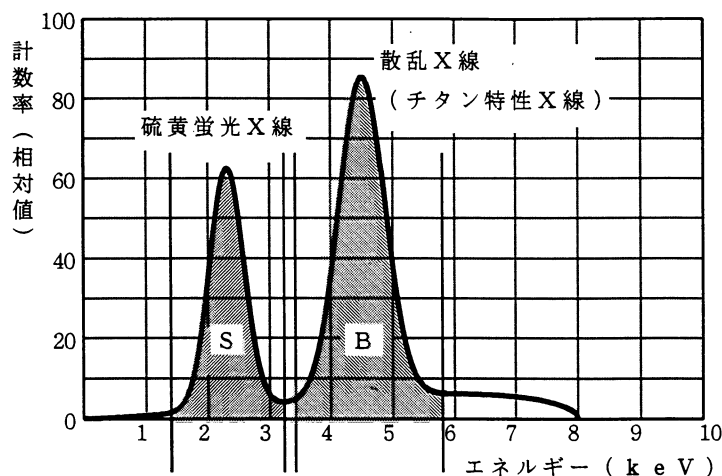
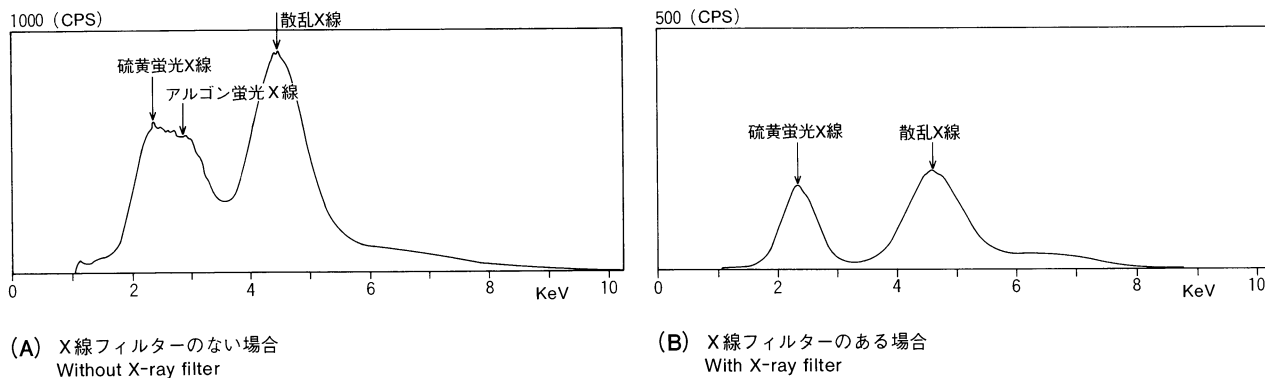


図3 蛍光X線分析法で得られる硫黄のエネルギースペクトル(模式図)  
Energy spectrum of sulfur measured by the fluorescent X-ray analyzer

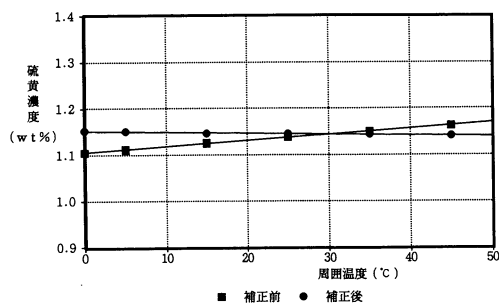
さて、試料から得た散乱X線と蛍光X線は、比例計数管という検出器に入り電気信号に変えられる。その後、アンプを通してマルチチャンネル波高分析器に入り、エネルギースペクトルが得られる。図3は、硫黄の蛍光X線と散乱X線を、比例計数管で計測した場合のエネルギースペクトルの模式図である。このスペクトルの、硫黄の蛍光X線に相当する領域の面積(S)と散乱X線に相当する領域の面積(B)とから、硫黄濃度が求められる。すなわち、硫黄濃度のわかっている標準試料であらかじめ検量線を作成しておき、その検量線を用いて硫黄濃度に換算することができる。

しかし、実際にスペクトルを測定すると、いくつか問題のあることがわかる。ひとつは、**図 4 (A)**のように硫黄の蛍光X線のピークの右側に、空气中に体積比で1%程度含まれているアルゴンからの蛍光X線(エネルギー3.0keV)が計測され、硫黄のピークに重なってしまうことである。このため、SLFAでは検出器の入射窓の前にニオブ(Nb)の薄膜をフィルターとして入れ、アルゴンの蛍光X線を取り除いている。ニオブは2.4keVに吸収端があり、このエネルギーを超えると吸収係数が急激に増加する。すなわち、アルゴンの蛍光X線は吸収されて透過しないが、硫黄の蛍光X線は吸収が少なく透過する。このフィルターをいれた場合のスペクトルが**図 4 (B)**で、アルゴンの影響がなく、左側に見られる硫黄の蛍光X線のピークが、単一ピークとして分離できている。

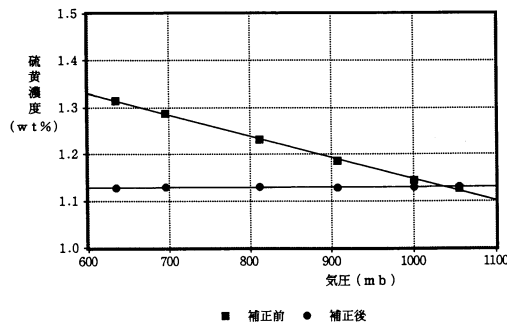


**図 4** SLFA-1800のエネルギースペクトルの例  
Energy spectrum measured by the SLFA-1800

もうひとつの問題は、X線が空気により吸収されることである。X線は一般的には物質を透過する力が強いが、SLFAで問題にしているようなエネルギーのX線では、空気による吸収も無視できない。例えば、硫黄の特性X線の場合、20℃ 1気圧の空気10mmにより約30%が吸収される。ところで、X線の吸収量は、透過する空気の厚さによるだけではなく、空気の密度すなわち温度と気圧によっても変化し、測定毎に一定とは限らない。そのため、測定精度を上げるためには、気圧と温度を測定しX線の吸収量を補正する必要がある。SLFA-1800では、気圧と温度を測定毎に計測し、X線の吸収量を補正している。**図 5**、**図 6**は温度特性と気圧特性を示すグラフである。補正により、影響が大幅に低減されているのがわかる。



**図 5** SLFA-1800の温度補正の効果  
SLFA-1800 results after temperature correction



**図 6** SLFA-1800の気圧補正の効果  
SLFA-1800 results after correction for atmospheric pressure

### 3. 装置概要

#### 3.1 SLFA-1800の構成

SLFA-1800は、「人に優しい」を基本コンセプトとして開発された。そのために、表示には視認性に優れたバックライト付き大型液晶ディスプレイを採用し、また、専用キーひとつを押すだけで測定できるなど、キー操作の数を極力少なくした。また、キースイッチの数も、数値キーを含めて21個と非常に少なくなっている。一方、キースイッチの数を少なくしたことで、頻繁に行わない校正などの操作性が悪くならないよう、液晶画面右のファンクションキーを使用し、画面の表示を見ながら操作するメニュー方式を採用した。

SLFA-1800の装置外観を図7に示す。外形寸法は430mm(W)×500mm(D)×215mm(H)である。また、重量は27kgとX線管を使った硫黄分析計の中では最も軽量である。

図8はSLFA-1800の構成図である。図の中で斜線を施した部分は、SLFA-1800で新たに付加されたものを示している。X線管は従来のSLFAシリーズで使用されていたものと同じで、ターゲット材料にはチタンを使用している。また、管電圧は8kV、管電流は30 $\mu$ Aである。比例計数管は、ネオンガスを封入したものを使用している。



図7 蛍光X線硫黄分析計 SLFA-1800  
Model SLFA-1800 fluorescent X-ray  
analyzer for sulfur concentration in oil

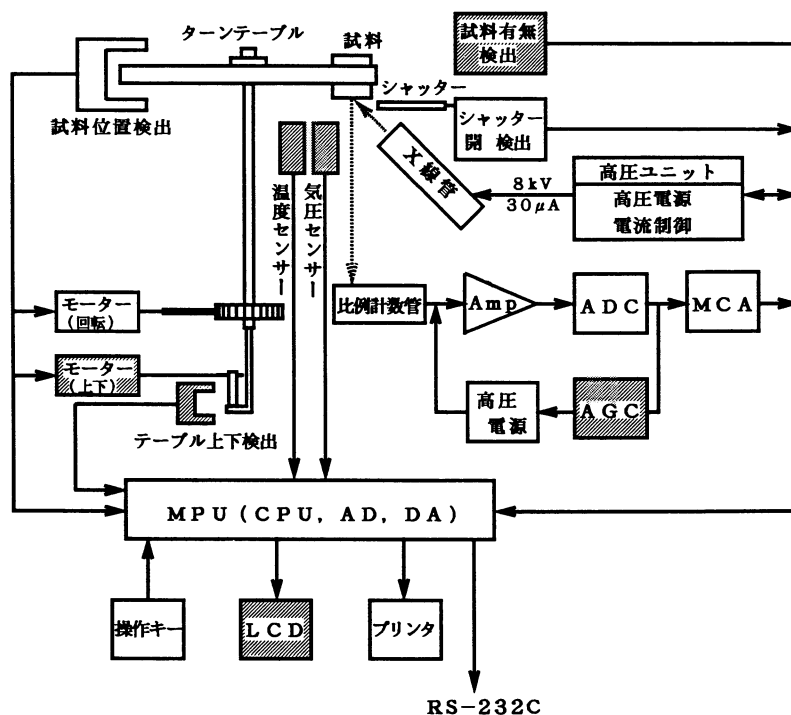


図8 SLFA-1800の構成  
Block diagram of the SLFA-1800

## 3.2 SLFA-1800の特長

### (1) オートゲインコントロール機能

比例計数管を長期間使用していると内部ガス組成の変化などにより、出力パルスの波高値が低下する場合がある。そうすると、スペクトル上ではピークが左側(低エネルギー側)に移動し、正確な測定ができなくなる。そのほか、アンプやADCのゲインも周囲温度の変化や経年変化によって変わり、その結果スペクトルのピークシフトのおこることがある。そこで、SLFA-1800にはピークシフトをなくすために次のような機能がつけられており、安定した測定が行えるようになっている。

一般に、比例計数管からの出力は印加電圧により大きく変化する。図9に、比例計数管の印加電圧と出力される電気パルスの波高値の関係の例を示す。印加電圧を上げると波高値は大きくなり、印加電圧を下げると逆に波高値は小さくなる。ところで、SLFAの場合、試料に含まれる硫黄の多少にかかわらず散乱X線(チタンの特性X線)のピークが必ず測定される。SLFA-1800では、この散乱X線のピーク位置でゲインを調整している。すなわち、その位置がチタンの特性X線の位置に一致するように比例計数管の印加電圧を上下させている。この機能はオートゲインコントロール(AGC)と呼ばれ、測定中常時機能しており、測定中の急激な環境変化にも応答することができる。また、前にも述べたとおり、比例計数管は長期間使用すると徐々に波高値が低下することがあるが、SLFA-1800ではAGCの働きにより、出力波高値が低下すると印加電圧がそれに合わせて自動的に調整されるので、アンプのゲインや比例計数管の高電圧を調整する必要がない。

### (2) 自己診断機能

SLFAに使われているX線管や比例計数管は一種の真空管であり、使用しているうちに交換が必要になるが、SLFA-1800では交換時期が近づくと液晶画面上に警告を出し、使用不能となる前に交換を促す機能が付けられている。比例計数管では、出力波高値の低下を印加されている電圧で、X線管の場合は、カソードの劣化を電流を制御しているグリッドの電圧でチェックし、それぞれの警告を出すようになっている。この時点で部品の交換をすれば、装置の性能を落とすことなく連続して使用できる。そのほか、X線管のフィラメントの断線、各部電圧・電流・センサーの状態などをチェックし異状があれば、液晶画面とプリンターで知らせるようになっている。これらの、チェック項目の状態は、「内部状態表示」機能を使ってSLFAの液晶画面上で確認することができ、プリンターにも出力できる。これらの機能により装置に異常がでた場合にも、不良箇所の特定が容易にできる。

### (3) 外部出力機能

最近では、パソコンを使って測定データを整理したりすることは、とくに珍しくはなく、各ユーザー毎にいろいろなソフトを使って管理されていることが多い。このような状況の下では、SLFAのような小型の装置に多くの機能を持たせるより、パソコンなどの外部データ処理装置で処理のしやすいデータを送る方が、使用する側で自由なデータ処理ができ、さらに装置の取扱が簡単になって好ましい。そこで、SLFA-1800には外部出力として、RS-232Cのシリアルポートがつけられている。SLFAからは、測定時と自動校正時およびスペクトル測定時に結果が出力される。出力は、ユーザー側で比較的簡単に処理できるように、アスキーコードを採用しており、BASICでのデータの受信や処理が容易にできる。一方、そのようなソフトを作成する手間を省くために、

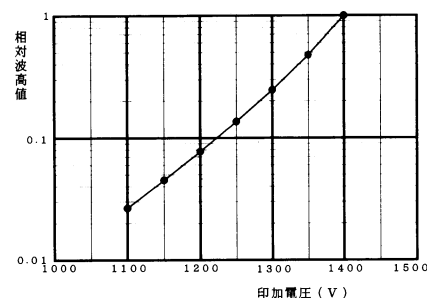
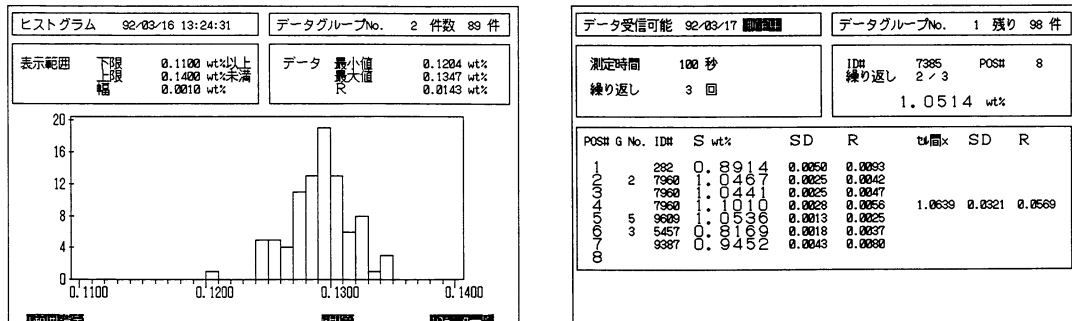


図9 比例計数管の印加電圧と出力波高値の関係  
Applied voltage vs. pulse-height characteristics of the proportional counter

SLFA からのデータを受け取り、データの保存管理を行うパソコン用のソフトウェアをオプションとして用意している。この中には、 $\bar{x}$ -R 管理や度数分布の表示などが含まれている。図10は、このソフトの度数分布表示と測定中の画面である。



(A) ヒストグラム表示  
Histogram display

(B) 測定中の表示  
Display under measurement

図10 SLFA-1800のデータ管理ソフトの表示画面  
Sample display from SLFA-1800 data-control program

#### (4) その他の機能

試料面位置を試料番号によらず一定にするための「ターンテーブル上下機構」、比例計数管を試料の漏れから護る「検出器保護膜」などの新しい機能が付加されている。また、全ての安全スイッチは2個直列に使用し、さらに二重三重の機構でX線の漏洩を防ぐなど、X線が漏れることのないように設計されている。

## 4. SLFA-1800の性能

### 4.1 繰り返し精度

SLFAのような硫黄分析計の性能をあらわすときに、「繰り返し精度」がよく使われている。これは、同じ試料を続けて複数回測定した場合の、標本標準偏差( $\sigma_{n-1}$ ) (以後とくに断らない限り、単に標準偏差という)のことである。しかし、JIS B7995 (以後単にJIS という)には「繰り返し精度」という項目はない。しいていえば、JIS でいう「平行測定誤差」に相当するものであるが、JIS では10回測定時の範囲(最大値と最小値の差)で規定されている。最近の装置では自動的に標準偏差が計算されるので、性能としては一般に標準偏差で表されている場合が多く、ここでも先の意味で繰り返し精度を使うことにする。

さて、SLFAの繰り返し精度は、主に統計誤差により決まっている。ここでは、簡単にその説明をするにとどめるが、より正確な議論は、統計学の専門書や放射線計測における統計の解説書を参考にされたい。<sup>1,2,3)</sup>

測定原理の説明で述べたように、SLFAはX線の計数値をもとにしているが、この計数値は、放射線計測でよく知られているようにポアソン分布を示し、計数値Nの標準偏差 $\sigma(N)$ はその平方根となる。

$$\sigma(N) = \sqrt{N} \quad \dots\dots\dots (1)$$

計数値Nは1秒あたりの計数値(これを計数率という)nと計測時間t(秒)の



積である。

$$N = n \times t \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)と誤差伝播の法則より、 $n$ の標準偏差 $\sigma(n)$ は

$$\sigma(n) = \sigma(N) / t \quad \dots\dots\dots (3)$$

と表される。(1)と(3)より

$$\sigma(n) = \sqrt{(n/t)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。装置と試料が同じであれば計数率 $n$ は一定であるので、標準偏差は測定時間の平方根に逆比例する。図11は、1wt%の試料を測定時間を変えて測定した場合の標準偏差( $\sigma_{n-1}$ )を示している。横軸が測定時間で、縦軸は標準偏差である。黒丸が実測値(精度を上げるために、測定は99回行って標準偏差を求めた)で、直線は傾き $-0.5$ の近似直線である。結果は、統計誤差から計算される値とよく一致しており、この装置の繰り返し精度が、統計誤差で決められていることがわかる。

また、図12は、硫黄濃度による標準偏差の変化を示すグラフである。硫黄濃度が高くなると、硫黄の蛍光X線強度が増し、上の式中の $n$ が大きくなることにより、標準偏差が大きくなることを示している。

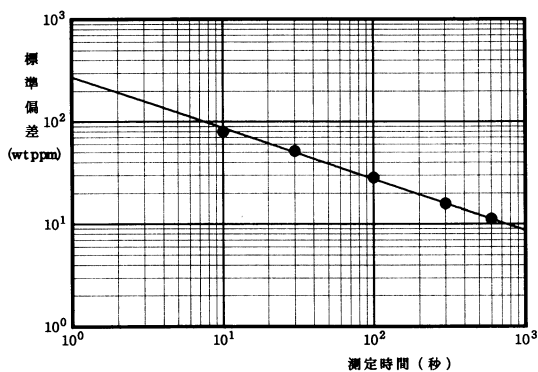


図11 SLFA-1800の測定時間と標準偏差の関係  
SLFA-1800 performance: measurement time vs. standard deviation

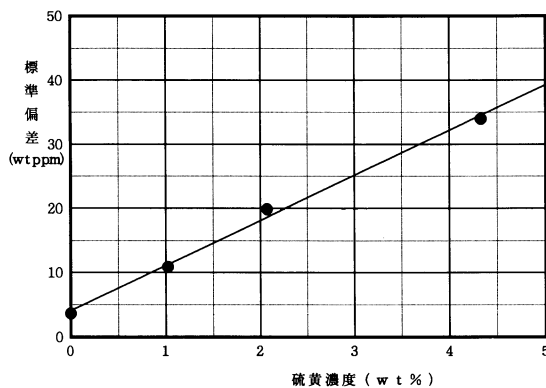
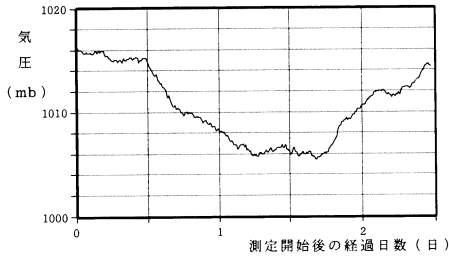


図12 SLFA-1800の硫黄濃度と標準偏差の関係  
SLFA-1800 performance: sulfur concentration vs. standard deviation

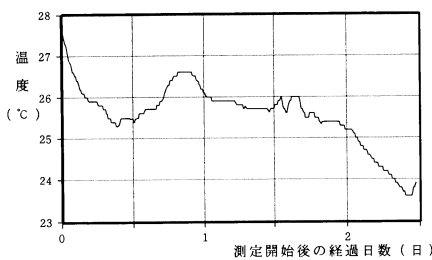
#### 4.2 暖機立ち上がり特性

装置としての特性で、実用上重要なものに暖機特性がある。これは、装置の電源投入後使用可能になるまでに必要な時間で、短いほど良い。暖機が必要な理由は、通常の機器と同じように温度により電気回路の性能が変化することによるほか、SLFAの場合には、X線の通路にあたる空気の温度が変わると、空気の密度が変化しX線の吸収量が変わることにもよる。

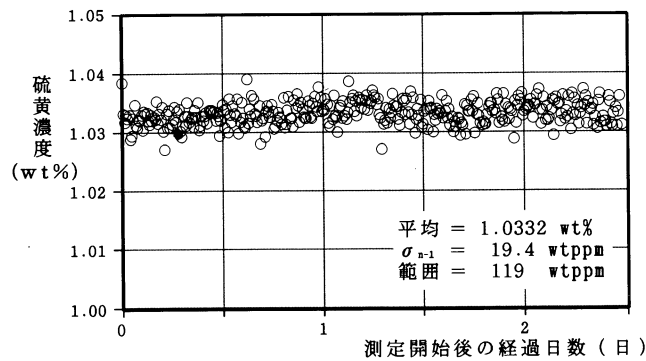
SLFA-1800では、前述の温度補正とAGCが取り入れられており、その結果、装置の暖機特性が大幅に改善されている。図13には、SLFA-1800で電源投入後直ちに測定を始めた場合の、測定値の変化を示している。従来のSLFA-920では暖機に1時間程度必要としていたが、SLFA-1800ではほとんど暖機時間が必要なく、電源投入後すぐに使用できるようになった。



(C) 気圧の経時変化  
Changes in atmospheric pressure over time



(B) 環境温度の経時変化  
Changes in ambient temperature over time



(A) 測定値の経時変化  
Changes in measurement results over time

図14 SLFA-1800の長期安定性試験結果  
SLFA-1800 performance: long-run stability test results

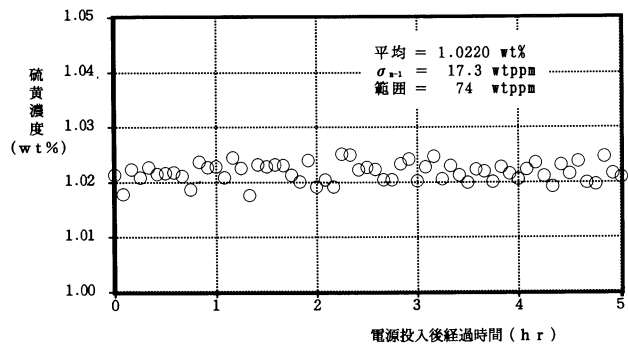


図13 SLFA-1800の電源投入と経過時間と測定結果の関係  
SLFA-1800 performance: elapsed time after power-on and measurement results

### 4.3 指示値の経時変化

SLFA-1800では温度と気圧の補正をしているため、短時間の繰り返し精度だけではなく長時間の安定性も向上している。図14(A)は、100秒測定を3回繰り返したときの平均値の、2日半にわたるデータである。データは、約10分に1回採っている。全データの標準偏差は19.4wtppm、範囲は119wtppmであった。この結果は、長時間の安定性をよく示している。なお、この測定の間、温度と気圧の変化を図14(B),(C)に示す。変動幅は、温度が約4℃、気圧が約10mbであった。また、図15には全データの度数分布を示した。データは、図中の正規分布のカーブとよく一致しており、異常値と考えられるようなデータのないことがわかる。

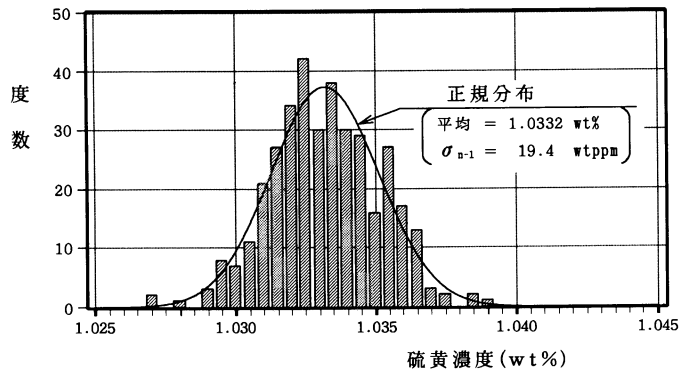


図15 SLFA-1800の長期安定性試験結果(図14(A)を度数分布として表したもの)  
SLFA-1800 long-run stability test results, expressed as histogram

## 5. 今後の課題

環境問題への関心の高まりとともに、硫黄分析についても、今後はさらに高精度を追究し、さらに低濃度にまでその測定対象を拡げていく必要がある。前にも述べたように、精度を上げるためには、基本的に統計誤差を小さくすることが不可欠である。本稿では詳しく述べなかったが、X線管の出力を上げて計

数率  $n$  を大きくした場合は、測定時間を長くした場合と同じように、計数率の平方根に逆比例して標準偏差は小さくなる。そこで、統計誤差を小さくするには、X線の強度を上げるのが一番の近道である。そのためには、小型で高出力のX線管と、それにともなった高計数率に対応できる計測回路が必要となる。わが社としても、ブランク試料の場合の標準偏差で1 wtppm 以下を目指して、今後とも開発を続けていきたいと考えている。

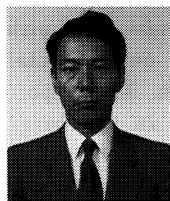
## 6. まとめ

本稿では、蛍光X線硫黄分析計 SLFA-1800の測定原理と装置の概要、性能について簡単に紹介した。測定値に影響を及ぼす要因については、サンプルの位置・温度・気圧・試料の組成・試料窓の厚さなど、どれも重要でまた興味ある内容であり、別の機会に詳しく述べたいと考えている。

なお、本稿が硫黄分析に携わっておられる方々にとって、装置の特性を理解される一助となり、少しでも日常業務のお役に立つことができれば望外の幸せである。

### 参考文献

- 1) Glenn F Knoll(木村逸郎, 阪井英次訳) “放射線計測ハンドブック, 第2版” 日刊工業新聞社(1991)p.71-108
- 2) Nicholas Tsoufanidis(阪井英次訳) “放射線計測の理論と演習: 上巻 基礎編” 現代工学社(1986)p.22-76
- 3) 粟屋隆 “データ解析: アナログとデジタル” 学会出版センター(1983)



岡田義明

Yoshiaki Okada

生産本部科学計測開発部 係長  
1951年5月15日生  
大阪大学大学院修士課程  
理学研究科物理学科修了



