

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10

---

## 高精度・高感度硫黄分析計 SLFA-1800H

Highly Precise, Highly Sensitive  
Sulfur-in-oil Analyzer SLFA-1800H

長尾俊治  
Shunji NAGAO

(Pages 59-63)

---

株式会社 堀場製作所



## 高精度・高感度硫黄分析計 SLFA-1800H

### Highly Precise, Highly Sensitive Sulfur-in-oil Analyzer SLFA-1800H

長尾 俊治  
Shunji NAGAO

---

#### 【要旨】

大気汚染の原因となる燃料油の硫黄分は、米国をはじめ世界各国でいろいろな規制によって制限されてきた。地球環境の問題がますますクローズアップされている今日、さらに厳しい規制が行われようとしている。

蛍光X線方式の硫黄分析計SLFA-1800は1991年8月に発表以来、非常に多く生産され、これらの規制に伴う燃料油の硫黄濃度の管理に貢献してきた。しかしさらに厳しくなる規制に対応するためには、今までよりも低濃度の硫黄分を測定することが必要になってきている。

1994年9月に発表したSLFA-1800Hは、従来のSLFA-1800の機能を受け継いだ上、検出限界5wtppmという高感度測定を実現し、規制上必要な低濃度の硫黄分の測定ができ、また、高濃度の試料も従来の10分の1の時間で測定できるようになった。

#### Abstract

The sulfur content in combustible oils is a major cause of air pollution. Strict regulations are being imposed on sulfur content in the US and other countries around the world. With the spotlight being focused more and more on global environmental problems, greater attention is being placed on the sulfur content of oil. The SLFA-1800 fluorescent X-ray analyzer was first introduced in August 1991. Since then, many of these analyzers have been produced, each of which have helped manage the sulfur level in combustible oils. However, a need for measuring even lower concentrations of sulfur has arisen in response to even tougher regulations. In September 1994, HORIBA introduced the SLFA-1800H. Besides inheriting the regular features of the SLFA-1800, the SLFA-1800H achieves a high measurement accuracy of a detection limit of 5 wtppm, thus allowing the analyzer to measure more than the required amount of sulfur content. The SLFA-1800H also allows you to measure high-concentration samples in  $1/10$  of the regular time.

---

## 1. はじめに

SLFAはエネルギー分散形蛍光X線分光分析法(EDXRF)を用いた硫黄分析計である。その操作の容易性、コストパフォーマンスの良さから、いろいろな分野で使用されてきた。とくに各種石油製品の硫黄濃度の測定は、地球環境問題への関心の高まりとともに重要性を増しており、SLFAの主な用途の1つとなっている<sup>1)</sup>

燃料油を燃やすとその中に含まれる硫黄分により亜硫酸ガスが発生し、大気汚染を引き起こしたり、酸性雨の原因となる。そのため、燃料油の硫黄濃度は世界各国で法律により規制されている。これらの規制は近年さらに厳しくなっており、より精度の高い硫黄濃度測定が求められている。

本稿ではまずこれらの規制の概要を述べ、この規制に対応するために開発された、従来のSLFA-1800をさらに高感度化したSLFA-1800Hの特長や性能について紹介する。

実施年	規制地域：対象	規制値(wtppm)	
		実施前	実施後
1992	日本：ディーゼル車の燃料	5,000	2,000
1993	米国：ディーゼル車の燃料	2,500	500
1996	米国カリフォルニア州：ガソリン	300	40
	米国：船舶用ディーゼル燃料	—	500
	欧州：ディーゼル車の燃料	3,000	500
1997	日本：ディーゼル車の燃料	2,000	500
1998	米国：ガソリン(CAAA:complex model)	400	300~350
1999	欧州：暖房用ディーゼル燃料	3,500	1,000
	欧州：船のタンク内の燃料	33,000	10,000
2000	米国：ガソリン(CAAA:phase II)	300~350	50~100

表1 世界各国の燃料中の硫黄濃度の規制<sup>3)</sup>  
International Sulfur-in-oil Regulations  
CAAA:Clean Air Act Amendment

## 2. 高感度機種開発の背景

表1に各種燃料油の硫黄濃度の規制の一部を表す。この中には将来行われる予定の規制も含まれている。最近では、1993年に米国環境保護局(EPA)によりディーゼル燃料の硫黄濃度が500wtppm以下に規制されている。1991年に発売を開始したSLFA-1800は検出限界\*120wtppmと規制値よりも1桁低い濃度を測定できるため、この規制値に十分対応することができた。また、このレベルの規制は、表1に示す通りこれより先2000年までの間にヨーロッパや日本において導入されようとしている。このように環境問題の面から燃料油の硫黄濃度測定の重要性が増している。また、1996年には米国カリフォルニア州でガソリンの硫黄濃度が40wtppm以下に規制されようとしており、さらにこのレベルの規制は2000年には米国全土で行われる見込みである。

これに対応して、当社では1994年9月に検出限界5wtppmの性能を持つ高感度機種SLFA-1800Hの販売を開始した。

\*1 検出限界  
0wt%付近での測定値の標準偏差の3倍と規定している

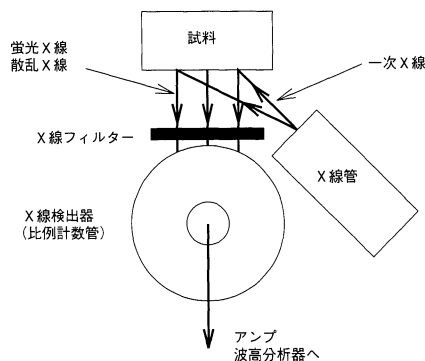


図1 SLFA-1800Hの測定原理  
SLFA-1800H:Principle of measurement

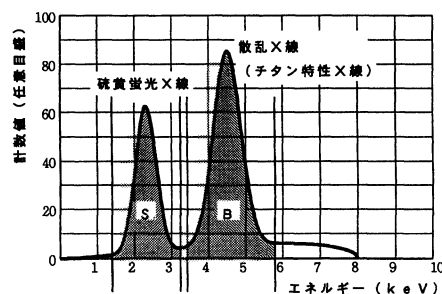


図2 EDXRF法で得られる硫黄のエネルギースペクトル(模式図)  
Energy Spectrum of Sulfur Measured by  
Fluorescent X-ray Analyzer

## 3. 装置概要

### 3.1 測定原理

EDXRFについては、JIS K 2541(原油及び石油製品硫黄分試験方法)で規定されている測定方法に該当し、以前に本誌でも解説されている<sup>2)</sup>ので、詳細についてはそちらを参考にさせていただきたい。ここではSLFA-1800Hにおける原理上の特長について述べる。

図1に示すように、X線管で発生した一次X線を試料に照射すると、その試料に含まれる硫黄の固有の蛍光X線(2.3keV)が発生し、X線検出器(比例計数管)でエネルギーに応じた電気信号に変換される。また、試料で散乱されたX線(主にチタンの特性X線(4.5keV))も同じように変換される。図2はこれらの信号を処理して得られた硫黄の蛍光X線と散乱X線のエネルギースペクトルである。

横軸はX線のエネルギー、縦軸はX線の計数值(強度)を表している。硫黄の量は蛍光X線の量(図3のS内の計数值)と散乱X線の量(B内の計数值)から求められる。つまり、あらかじめ硫黄の濃度のわかっている試料を測定して検量線を

作っておけば、計算によって硫黄濃度が求められる。

SLFA-1800Hでは検出限界が5wtppmにまで下げられているが、前に述べたように検出限界は硫黄濃度の測定値の標準偏差で決まる。EDXRFではX線の計数値から濃度を求めているため、標準偏差は装置の安定性よりも、放射線計測でよく知られているように主に統計誤差により決まっている。そのため、硫黄濃度の標準偏差を小さくするためには、X線の計数値を大きくすればよいことになる。理論上は、X線の計数値をn倍にすれば濃度の標準偏差は $1/\sqrt{n}$ になることが知られている。X線の計数値を増やす方法としては、次の3つが考えられる

- ①測定時間を長くする。
- ②X線管、試料、検出器の位置関係(図1参照)の変更や検出器の改善により検出効率を上げる。
- ③X線照射強度を上げる。

この内、①については、分析効率を下げることになり実用的でない。②についても、現状の検出効率では実用的でない。そこで我々は主に③の方法、すなわちX線管の出力計数率を大きくする方法を採用した。そのため、従来のX線管よりも出射強度の高いX線管を開発し、同じ測定時間での計数値を大きくすることにより、検出限界を5wtppmまで低くすることができた。



図3 蛍光X線硫黄分析計SLFA-1800H  
SLFA-1800 Fluorescent X-ray Analyzer  
for Sulfur Concentration in Oil

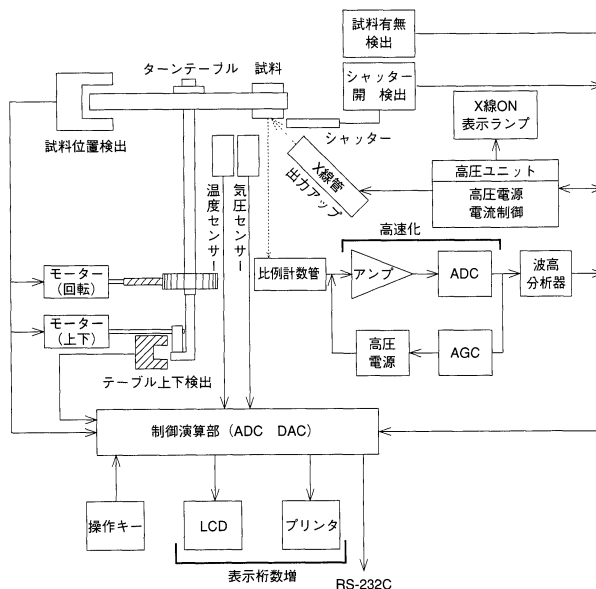


図4 SLFA-1800Hの構成  
SLFA-1800H Block Diagram

### 3.2 SLFA-1800Hの構成

図3にSLFA-1800Hの装置外観を、図4に構成図を示す。装置の外観は従来機のSLFA-1800をほとんど変えていない。このようにX線管をより出力の大きなものに変更し、分析計の大きさ、形状を従来のものと全く変えることなく大出力化を行った。もちろんX線管の変更にともない、その制御回路(高圧ユニット)の定数や制御方法は一部変更した。

X線管の大出力化によってX線の計数率(1秒あたりの計数値)が増加した場合、X線信号の処理回路(アンプ、A/D変換回路)が適当でないと、X線管の管電流と処理回路の出力計数率の関係は図5の①のようになってしまう。これは管電流が大きくなりX線出力が大きくなった時に、信号の処理速度が、信号の入ってくる数に追いつかなくなり、処理回路の計数率が頭打ちになってしまうからである。これではX線管の出力を大きくしてもX線の計数値を大きくすることがで

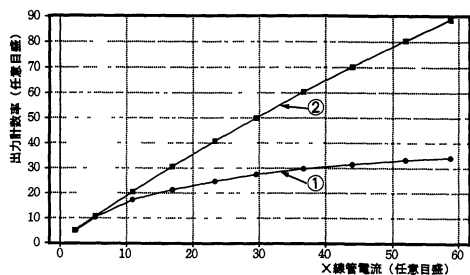


図5 X線管電流と信号処理回路の出力係数率の関係  
Relationship between X-ray Tube Current and Output Coefficient of Signal Processing Circuit

きない。

そこで計数値を大きくできるように、処理回路の部品や回路設計を見直して信号の処理速度の高速化を行った結果、図5の②のようにX線の出力にほぼ比例して処理回路の出力が得られるようになった。

また、測定値の液晶表示、プリンタの印字については、検出限界が5wtppmと低くなるので、数wtppmオーダーの測定に対応するため表示(印字)桁数をwt%表示において従来の小数点以下4桁から小数点以下5桁に増やしている。

### 3.3 追加機能

SLFA-1800Hには、さらに幅広い用途に対応するために新たに次の3つの機能を追加した。

#### (1) 検量線自動選択機能

SLFA-1800では検量線を5本まで作成、記憶することができる。本機種ではこの検量線の内、測定試料に最適な検量線を自動で選択して測定値の計算に使用する機能を追加した。もちろん、従来のように検量線を指定することもできる。

#### (2) 繰り返し回数手入力機能

SLFA-1800では測定の繰り返し回数を1, 3, 5, 10, 99回の中から選択できるようになっている。本機種では、1, 3, 5, 10回の固定回数に加え、1~99回内の任意の回数に設定できる機能を追加した。

#### (3) 検量線次数指定機能

SLFA-1800で検量線を作成する時は、作成時に用いる試料(標準試料)の数とその濃度の範囲から検量線の次数を1次、2次のどちらかに自動的に設定している。本機種では1次、または2次に固定するか、従来のように次数を自動的に設定するかの3つから選択できるようにした。

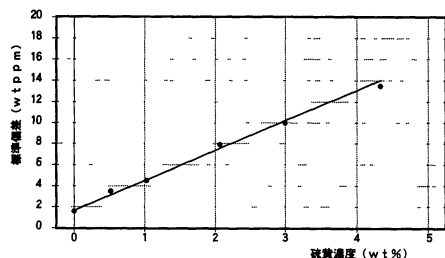


図6 SLFA-1800,SLFA-1800Hの硫黄濃度と標準偏差の関係  
Relationship between Sulfur Concentration of SLFA-1800H and Standard Deviation

## 4. SLFA-1800Hの性能

### 4.1 検出限界

図6にSLFA-1800Hの硫黄濃度による標準偏差の変化を示す。測定原理の項で述べたように、X線の計数値を大きくすることによって、硫黄濃度の測定値の標準偏差を低濃度でも高濃度でも今までよりも小さくすることができた。その結果、0wt%付近の標準偏差は1.6wtppm以下となり、その3倍の値で表される検出限界は5wtppm以下とすることができた。

### 4.2 測定時間

図7にSLFA-1800, SLFA-1800Hの1wt%の試料を測定時間を変えて測定した時の標準偏差を示す。SLFA-1800に比べて、SLFA-1800Hは同じ測定時間の標準偏差が小さくなっている。言い換えれば同じ程度の標準偏差の測定であれば、SLFA-1800HはSLFA-1800より短い時間で測定できるということである。図7をみると、従来の約10分の1の時間で測定できることがわかる。

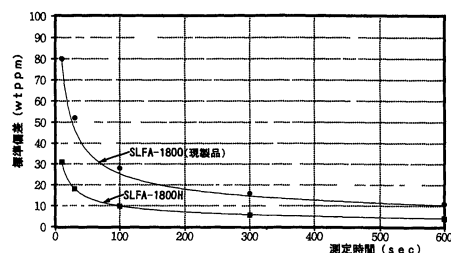


図7 SLFA-1800,SLFA-1800Hの測定時間と標準偏差の関係  
Relationship between Measurement Time and Standard Deviation of SLFA-1800 and SLFA-1800H

## 5. まとめ

本稿では、低濃度対応の蛍光X線硫黄分析計SLFA-1800Hの特長、装置概要、

性能について簡単に紹介した。今回X線管の出力アップとX線信号の処理回路の高速化により、標準偏差を16wtppm以下に抑えることができた。本機が地球環境を守るためにお役に立てるものと期待している。今後もさらに高性能で使い易い分析計の開発を目指していきたいと考えている。

本稿をお読みいただいた方々にとって少しでも参考になることがあれば幸いです。

#### 参考文献

- 1) Michael C Pohl, "New Trends in Elemental Analysis with the Use of X-ray Fluorescence in the U S Market", Readout No 9, p 33-37 (1994)
- 2) 岡田義明 "蛍光X線分析計 SLFA-1800" Readout No 5, p 43-51 (1992)
- 3) D J Monticello, "Biocatalytic Desulfurization", Hydrocarbon Processing, February 1994, p40



長尾 俊治  
Shunji NAGAO

理化学開発部 主任  
1985年入社  
X線分析装置の研究開発に従事





