

Product Introduction

新製品紹介

蛍光X線硫黄分析計 SLFA-60

Sulfur in Oil Analyzer SLFA-60

大澤 澄人

Sumito OHZAWA

大気汚染の原因となる自動車排ガス中のSO_xは、年々規制値が厳しくなってきた。特に、排ガス処理装置の性能を十分に発揮させるためには、燃料中の硫黄分の低減が不可欠である。一方、燃料の原料となる原油は、従来よりも硫黄分の多い高粘度の原油や、シェールオイルのように原油と組成の異なるオイルも採掘されており、原料段階での硫黄分の管理が重要になっている。蛍光X線硫黄分析装置SLFA-60は、原料段階での硫黄分の管理をターゲットにした装置である。基板、ソフトウェアを一新し、多様な燃料に対応させた。また、信号処理をデジタル化することで従来装置に比べて大幅な基板面積の小型化を実現し、生産性、メンテナンス性を向上させた。

The SO_x in motor exhaust leading to air pollution is restricted, and a regulation value is becoming severe every year. In order to sufficient performance of the emission gas processing unit especially, reduction of sulfur content in fuel is indispensable. On the other hand, as for the crude oil used as the materials of fuel, there is much sulfur content with high viscosity oil and shale oil are also mined. Management of the sulfur content in a materials stage is important. Sulfur in oil analyzer SLFA-60 is the equipment which targeted management of the sulfur content in a materials stage. The printed circuit board and software were renewed in order to correspond to many kinds of oil.

はじめに

燃料中の硫黄分により生成される自動車排ガス中のSO_xは、大気汚染や酸性雨の原因となる。また、排ガス処理装置の性能を劣化させる。そのため、各国の燃料中硫黄分濃度の法規制は、環境問題への関心の高まりとともにより厳しくなっている。米国においては、自動車用ガソリン、軽油中の硫黄分はEPAによる自動車からの排ガス規制強化に沿って順次低減され、2006年からガソリンは30 ppm以下、軽油は15 ppm以下となっている。(カリフォルニア州ではガソリンの硫黄分は2004年より15 ppm以下) EUにおいては、自動車からの排出ガス規制であるEURO-1からEURO-5に沿って変更されてきており、2005年からガソリン、軽油とも50 ppm以下に規制され、2010年にはEU全域で共に10 ppm以下となっている^[1]。

一方、燃料の原料となる原油は、採掘技術の高度化により、従来よりも硫黄分の多い高粘度の原油も採掘できるようになっている。また、採掘手法の多様化により、シェールオイルのような原油と組成の異なったオイルも採掘されている。燃料中の硫黄分濃度の低減のために、原料段階での硫黄分の管理がより重要になってきている。

装置概要

測定原理

SLFA-60は、蛍光X線を用いた硫黄分析装置である。本装置は、JIS K2541-4(原油および石油製品硫黄分試験法第4部：放射線式励起法)で規定されている測定方法に該当する。この測定方法についての詳細は、JISや、以前

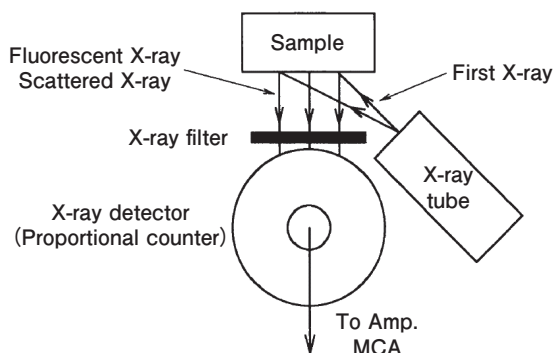


Figure 1 Schematic diagram of measurement

に本誌でも解説されている^[2]のでそちらを参考にさせていただきたい。ここでは、本装置の特徴について述べる。

Figure 1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線と呼ぶ)、一次X線の一部は試料に含まれる硫黄の原子を励起して蛍光X線(エネルギー2.3 keV)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持っており、SLFA-60の場合では大部分は4.5 keVのチタンの特性X線である。一次X線の強度が同じであれば、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にほぼ比例する。

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。この電荷をプリアンプで電圧の信号に変換した後、スペクトル処理回路を通してマルチチャンネル波高分析器に入り、スペクトルが得られる。**Figure 2**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)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、硫黄濃度が既知の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

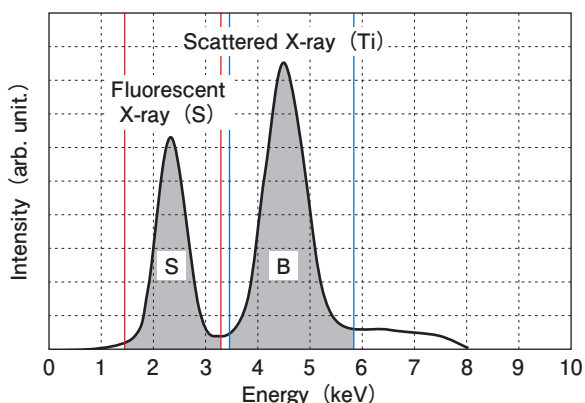


Figure 2 Energy spectrum

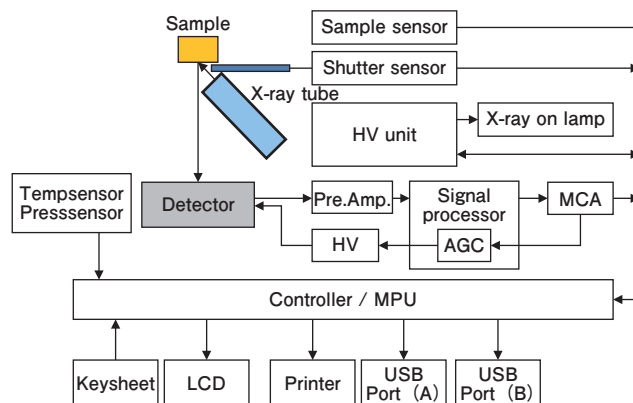


Figure 3 Block diagram of the SLFA-60

ができる。

装置構成

SLFA-60の構成を**Figure 3**に、装置の外観を**Figure 4**に示す。

SLFA-60の特徴

- ・高速データサンプリング回路を搭載することにより、信号処理をデジタル化した。これにより、回路を簡素化し、基板サイズの小型化と構成部品削減が実現できた。
- ・検量線自動選択が可能な検量線群を、従来の1セットから3セットに増やすことで、シェールオイルやバイオ燃料などの新しい油種を測定時に、登録済の検量線の入れ替えることなく、検量線群の切り替えだけで測定を可能とした。
- ・測定濃度範囲を、従来の5%から10%に広げ、採掘技術の高度化に伴って得られる、高濃度の硫黄分を含んだ原油の測定にも対応。
- ・HORIBAの科学製品群のイメージに合わせ、曲面を多用したデザイン。



Figure 4 Outside appearance of the SLFA-60

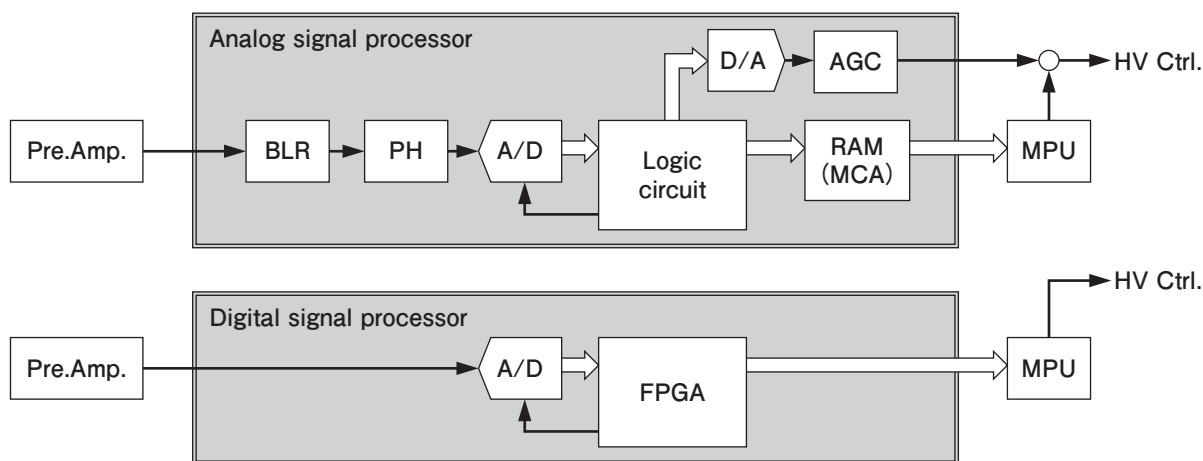


Figure 5 Comparison of an analog-signal-processing and a digital-signal-processing

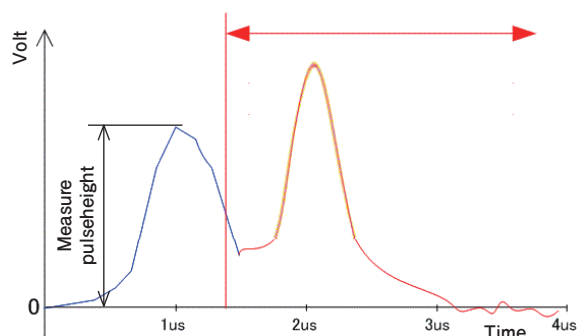
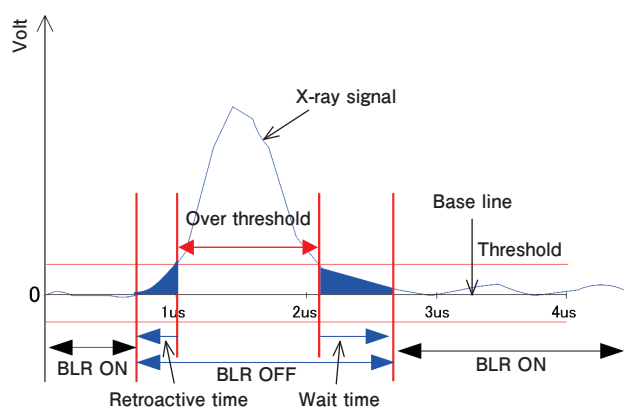
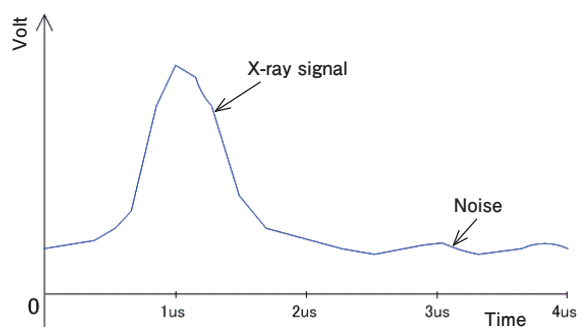


Figure 6 Schematic diagram of a signal processing

- ・LCDの大型化／カラー化により視認性を向上させて、ユーザビリティを向上。
- ・外部機器へのデータ出力方法を、RS-232Cを使った通信から、USBメモリへのデータ書き込みや、USBケーブルを用いたPCとの通信に変更。
- ・新しいX線機器の安全規格EN61010-2-091に適用した。

信号処理のデジタル化

Figure 5に、従来機に搭載されたアナログ信号処理系と、SLFA-60に搭載されたデジタル信号処理系の比較図を示す。プリアンプから出力される信号は、入射X線のエネルギーに比例した電圧のピークを持つ信号とノイズ信号が重なり合った波形になっている。SLFA-60では、このプリアンプ信号波形をデジタル信号に変換した後、FPGA*1内部で以下のようなスペクトル処理を行い、マルチチャンネル波高分析器に入力している。(Figure 6)

*1：FPGA：Field programmable gate array：ユーザーが自由にプログラミングできるLSI。何度も回路を変更することができる。

ベースライン補正(BLR*2)

ベースライン補正とは、プリアンプ信号の中に含まれるノイズ成分をオフセットとして差し引き、X線の信号以外のバックグラウンドを0にする処理である。「ベースライン補正前処理」と「ベースライン補正処理」の2段階で実施している。

「ベースライン補正前処理」は、ベースライン補正処理の

前段階としてオフセットの調整を行い、波形のバックグラウンドを0付近まで下げる処理である。閾値を設定し、一定時間以上閾値を超える場合はオフセット量を大きく、閾値内収まればオフセット量を小さくする処理を行っている。

「ベースライン補正処理」は、「ベースライン補正前処理」で大まかな調整を行った入力に対して、さらに精密にバックグラウンドを0にする処理である。X線の信号が閾値を下回った後の、立ち下り時間分をベースライン補正処理から除外するだけでなく、バッファを設けて、X線の信号が入る前の状態を常にモニタすることで、X線パルスが閾値を超えた時点から立ち上がり時間分も遡ってベースライン補正処理から除外できるため、より正確な補正処理が行える。

*2: BLR: Base line restore: 信号のベースラインのオフセットを0に戻す回路。

X線パルス検出

X線パルス検出とは、一定の閾値を超える信号を検出した時に、パルス検出タイミング信号を出力する処理である。

パルス波高測定(PH^{*3})

パルス波高測定とは、X線パルスを検出した後、一定期間入力値が最大値を更新しない状態になったら、その時の最大値をパルス波高値として取得し、マルチチャンネル波高分析器に入力するチャンネルに、変換する処理である。なお、パイルアップ(1個のフォトン信号処理が終わる前に、別のフォトンが入射すると、パルス波高値が高くなる現象)の防止のために、ピーク検出後の一定期間は計測を停止する処理(デッドタイム)を設けてピーク検出を行わないようにしている。

*3: PH: Pulse height detect: パルスの波高の最大値を保持する回路。

自動ゲイン調整(AGC^{*4})

自動ゲイン調整とは、X線スペクトルのエネルギー位置がずれた場合に、自動的にゲインを調整して、エネルギー校正を行う処理である。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。また、アンプやADC^{*5}は周囲温度の変化や経年変化によってゲイン値が変化する場合がある。これらの要因でスペクトルのピークシフトが起き

ると、正確な測定ができなくなってしまう。そこで、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、長期間使用して比例計数管の出力が徐々に低下しても、測定中の環境変化でゲインが変動しても、常に正確な測定ができる。

*4: AGC: Automatic gain control: X線スペクトルのピークを、硫黄の蛍光X線エネルギー、チタンの散乱X線エネルギーに自動的に調整する回路

*5: ADC: Analog to digital converter: アナログ信号を取り込んで、それと等価なデジタル量に変換する回路。

SLFA-60の性能

SLFA-60のような硫黄分析計の性能を表す時に、「繰り返し精度」が良く使われている。これは、同じ試料を続けて複数回測定した場合の標準偏差(σ_{n-1})のことである。繰り返し精度に影響を与える要因は下記通り。

統計誤差

SLFAでは、計測された蛍光X線の計数値を元に濃度値を求めているが、この計数値は、放射線計測で良く知られるようにポアソン分布を示し、計数値Nのばらつき(標準偏差) $\sigma(N)$ はその平方根となる。

SLFA-60の場合、単位時間当たりの硫黄の蛍光X線強度とチタンの散乱X線強度の比(K値と呼ぶ)をパラメータとして検量線を作成している。このK値のばらつきに検量線の傾きを掛けて濃度値に変換したものが統計誤差であり、繰り返し精度を決める主因となっている。統計誤差の計算を示す。

単位時間当たりの硫黄の計数値 : NS

単位時間当たりのチタンの計数値 : NB

測定時間 : t

検量線の傾き : a とおくと、

硫黄の計数値のばらつき σ_S は

$$\sigma_S = \sqrt{(NS \times t)} / t$$

チタンの計数値のばらつき σ_B は

$$\sigma_B = \sqrt{(NB \times t)} / t$$

検量線のパラメータKは、 $K = NS / NB$ なので、K値のばらつき σ_K は誤差伝搬式から、

$$\sigma_K = \sqrt{((\sigma_S/NB)^2 + (NS \times \sigma_B/NB^2)^2)}$$

となり、傾きを掛けて

統計誤差 = $a \times \sigma_K$ となる。

温度／気圧変化

X線管－試料－検出器の間の空気層の温度／気圧が変化すると、空気のX線吸収率が変化する。検量線を作成時と試料測定時の温度／気圧が異なると、同じ硫黄濃度でも蛍光X線の計数値が変化して、濃度値のずれが発生する。なお、SLFA-60は温度センサ／気圧センサを装備し、温度／気圧変化による空気のX線吸収率の変化を補正している。

繰り返し再現性評価

硫黄濃度1%の試料を、測定時間600秒、繰り返し回数99回という条件で繰り返し再現性の評価を行った結果をFigure 7に、測定時の温度、気圧変化をFigure 8に示す。

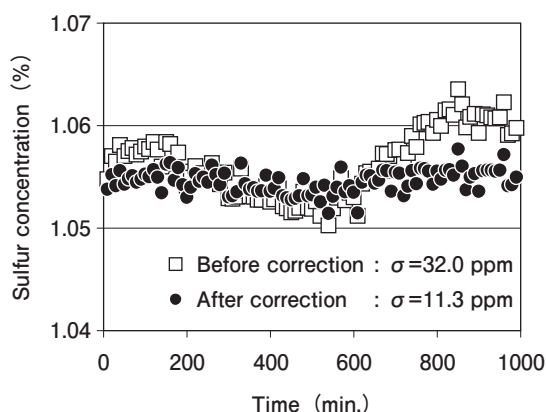


Figure 7 Result of repeated measurement

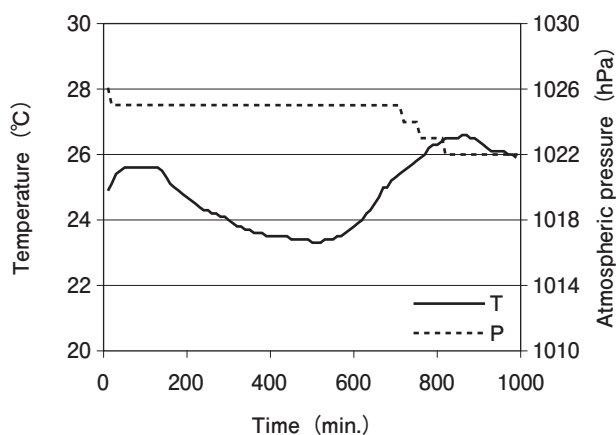


Figure 8 Change of temperature and atmospheric pressure

単位時間当たりの硫黄の計数値 : NS=4.9 kcps
 単位時間当たりのチタンの計数値 : NB=8.8 kcps
 測定時間 : t=600s
 検量線の傾き : a=2.251

⇒ 統計誤差 : 9.1 ppm

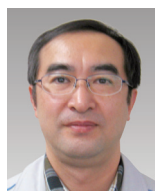
周囲温度、気圧の変動の影響により、温度／気圧補正前の繰返し精度が32.0 ppmであったものが、温度／気圧補正後には11.3 ppmとなった。このことから、温度／気圧補正の有効性が確認できた。また、補正後の繰返し精度は統計誤差と同程度なので、長時間安定したデータを出せることが分かった。

まとめ

本稿では蛍光X線硫黄分析装置SLFA-60の装置概要、信号処理のデジタル化、性能について簡単に紹介した。アナログ回路で行っていた信号処理をデジタル化して基板を小型化しても、従来機と同じく、統計誤差と同程度の精度が得られることが確認できた。検出器に用いている比例計数管は、型式に合わせたパラメータ設定が必要になるのだが、デジタル化したことにより、信号処理基板を変えることなく、FPGAにセットするパラメータを入れ替えるだけで対応できる。今後、より高性能な蛍光X線硫黄分析装置を開発して、ラインナップの拡充を行うにあたって、今回開発した基板がプラットフォームとして活用されることが期待される。

参考文献

- [1] JX日鉱日石エネルギー 石油便覧
- [2] 岡田 義明, *Readout(HORIBA technical report)*, 5, 43(1992)



大澤 澄人

Sumito OHZAWA

株式会社 堀場製作所
 開発本部 アプリケーション開発センター
 科学・半導体開発部