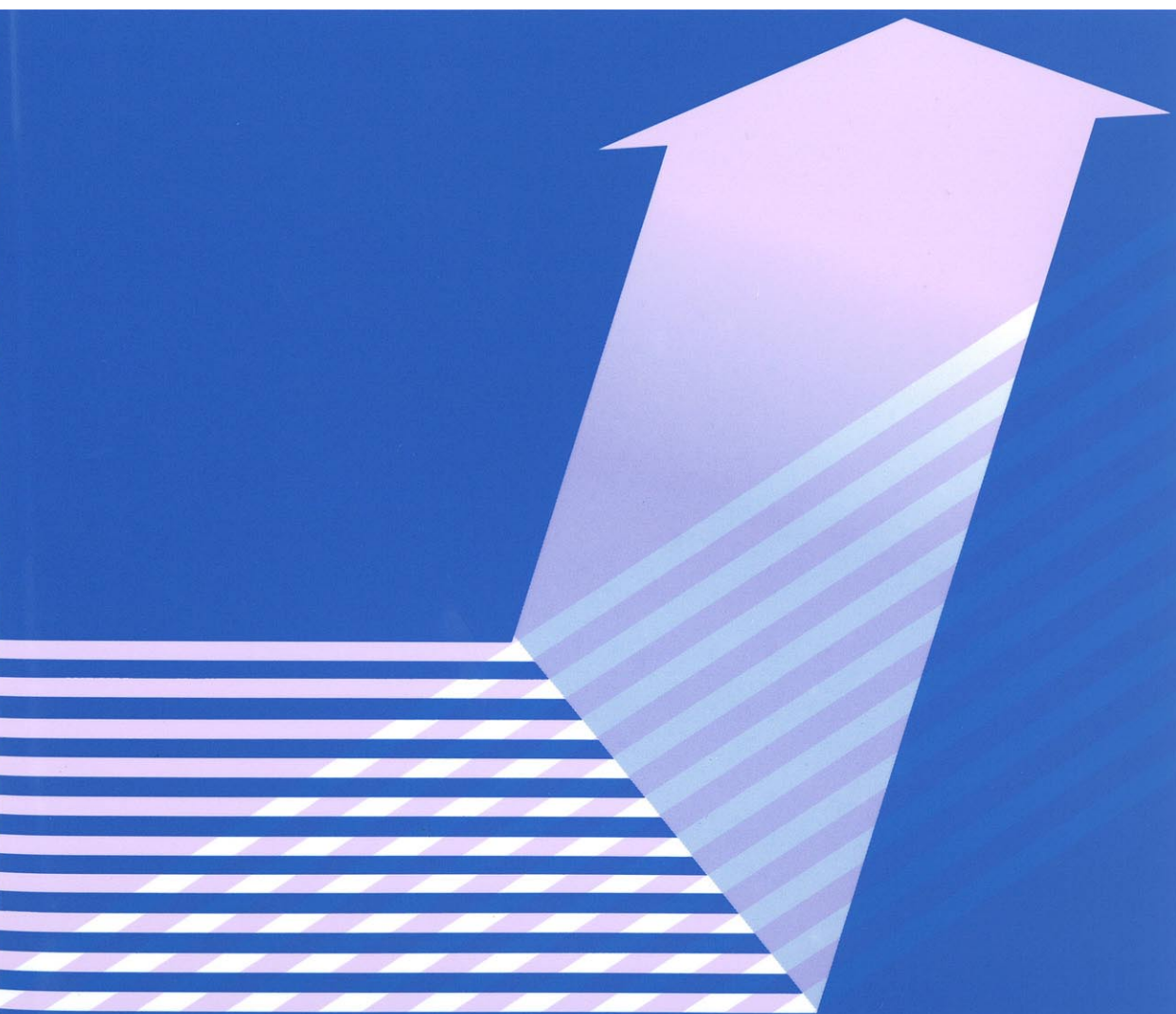


ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置を用いた  
ガソリン中の硫黄分析

永井宏樹, 椎野 博, 中嶋佳秀

Analysis of Sulfur in Gasoline Using  
a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer

Hiroki NAGAI, Hiroshi SHIINO and Yoshihide NAKAJIMA





# ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置を用いた ガソリン中の硫黄分析

永井宏樹, 椎野 博, 中嶋佳秀

## Analysis of Sulfur in Gasoline Using a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer

Hiroki NAGAI, Hiroshi SHIINO and Yoshihide NAKAJIMA

Ourstex Corp.

13-20, Hommachi, Neyagawa, Osaka 572-0832, Japan

(Received 8 January 2014, Revised 20 January 2014, Accepted 21 January 2014)

We conducted analysis of sulfur in gasoline using a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer. Analysis of sulfur in gasoline has been difficult before, because gasoline drip spread widely when dropped on an optical flat.

In this article, we performed fluoride coating on the optical flat. As a result, the size of drip mark got smaller and analytical sensitivity of sulfur was greatly improved.

**[Key words]** Portable, Total reflection X-ray fluorescence spectrometer, PTFE coating, Sulfur, Gasoline, Drip marks

ポータブル全反射蛍光X線分析装置を用いてガソリン中の硫黄分析を行った。ガソリンをオプティカルフラット上に滴下すると、点滴痕が大きく拡がってしまい分析を困難にするといった問題があった。本報告では、オプティカルフラット上にテフロンコーティング処理を施す事で、点滴痕のサイズを小さく抑える事ができ、硫黄の分析感度を向上させる事ができたので報告する。

**[キーワード]** ポータブル, 全反射蛍光 X 線装置, テフロンコーティング処理, 硫黄, ガソリン, 点滴痕

### 1. はじめに

近年、環境問題がクローズアップされ、様々な規制や有害物質の分析が注目されている。なかでも大気汚染物質の削減を目的としたガソリンや軽油中の低硫黄化が進められている。日本においては2005年より石油各メーカーからサル

ファーフリー（10ppm以下）ガソリンならびに軽油の供給が開始されている。また、北米では2005年よりガソリンの硫黄分30ppm以下、2007年より軽油の硫黄分を15ppm以下に、ヨーロッパ諸国でも2009年よりガソリンならびに軽油の硫黄分を10ppm以下にするように規制されるなど、世界的に低硫黄化が進められている。一般

的にこれらの分析には、エネルギー分散型蛍光X線装置や波長分散型蛍光X線分析装置を用いた測定がよく行われている。また、偏光光学系を用いた報告等もある<sup>1)</sup>。全反射蛍光X線分析装置を用いた測定はあまり行われていないようなので、本研究では、低出力の非単色X線を用いたポータブル全反射蛍光X線分析装置<sup>2-6)</sup>を用いてオイル中の硫黄分析を試みた。現在、ポータブル全反射蛍光X線分析装置の試料台座には石英のオプティカルフラットを用いているが、試料溶液をオプティカルフラットに滴下した際の点滴痕の拡がりを抑えるためにオプティカルフラットの表面にDLC (diamond-like carbon) 加工を施してオプティカルフラット表面の撥水性を高めて点滴痕を小さく抑える方法を用いている<sup>7)</sup>。しかしながら、ガソリンなどの揮発油成分の試料をオプティカルフラット表面に滴下するとDLC加工を施した表面においても点滴痕が大きく拡がってしまうといった問題点がある。撥油性を高める方法として、フッ素系コーティング剤を用いる方法が報告されている<sup>8)</sup>。本報告では、オプティカルフラット表面にテフロンコーティング剤を塗布することで、撥油性を高め、ガソリンの点滴痕サイズを小さく抑える事ができた。これにより従来では困難であった低濃度の硫黄分析において、ポータブル全反射蛍光X線分析が使用できる可能性を示す事ができたので報告する。

## 2. 実験装置

分析には、ポータブル全反射蛍光X線分析装置 (OURSTEX200TX アワーズテック社製) を用いた。本装置はコンパクトで総重量8 kg となっており、可搬性に優れた装置となっている。X線管には透過式小型X線管を用いており、本実験

では管電圧30 kV、管電流200  $\mu$ A に設定した。また、X線ターゲットにはAgを用いている。検出器にはSDD (受光面積7 mm<sup>2</sup>, Be厚さ8  $\mu$ m) を用い、波形処理はDSPによって行なっている。また、入射X線管の平行化にはX線導波路を用いている。

## 3. 試料調製方法の検討

全反射蛍光X線分析法は、X線の全反射現象を利用する分析方法であるため、試料には平坦性が要求される。また、検出器の取り込み位置の関係により、点滴痕の拡がりや形状によって

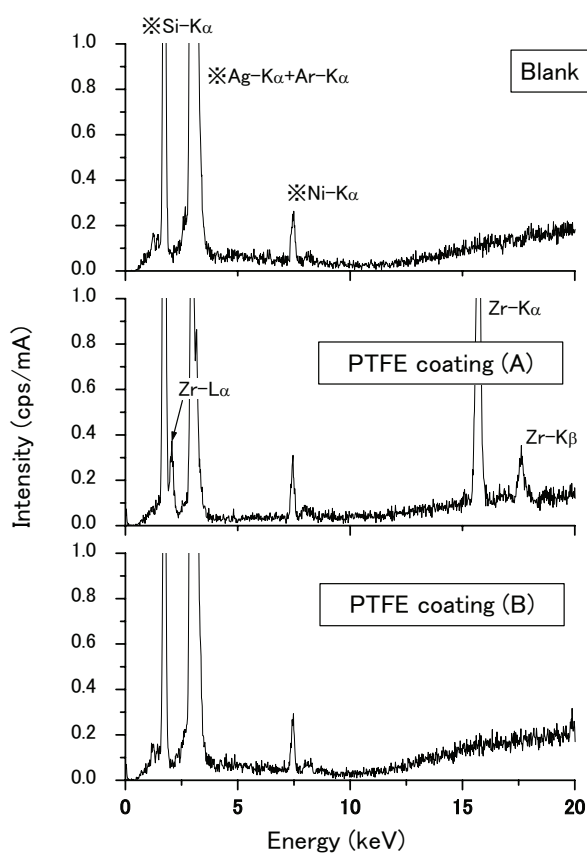
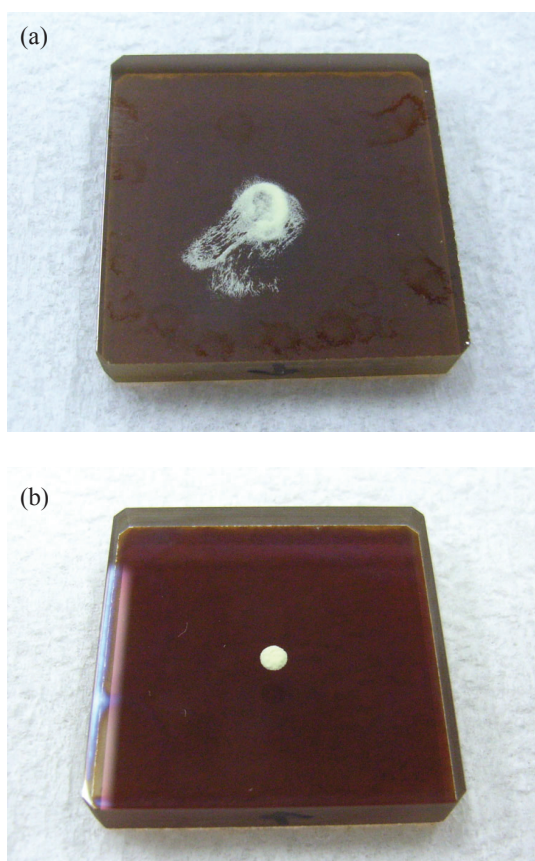


Fig.1 Total reflection X-ray fluorescence spectra by different surface condition of optical flat. ※ Peak from instrument.

X線強度が大きく左右されるため、できるだけ点滴痕を小さく制御する必要がある。このような背景から筆者らは、オプティカルフラットの表面にDLC加工を施し、撥水性を高めて点滴痕の拡がりを抑える方法を用いている。しかしながらガソリン等の揮発性油をDLC加工したオプティカルフラットに滴下すると点滴痕が大きく拡がってしまい、上手く測定できないといった問題があった。そこで、より撥油性を高めるため、市販されているテフロンコーティング剤を2種類入手し、撥油性と余計な不純物等が含まれていないか確認した。その結果をFig.1に

示す。

測定の結果、A社のテフロンコーティング剤では、不純物としてZrが検出された。Zrの場合、K線についてはS分析において特に問題にならないが、ZrのL線がS-K $\alpha$ 線近傍に検出されるため、干渉等の問題が起こる。B社のテフロンコーティング剤(フッソ・プラコート FC-115 ファインケミカルジャパン株式会社製)では、特に目立った不純物が検出されなかったため、こちらを用いて実験を行った。Fig.2にDLC加工を施したオプティカルフラットにガソリンを滴下乾燥した写真とDLC加工したオプティカルフラットの表面にテフロンコーティングを行ったものに、ガソリンを滴下乾燥した写真を示す。これらのガソリンには、変化をわかり易くするために、蛍光塗料の粉末を混ぜて滴下している。これらの結果から、テフロンコーティングを施した場合は、点滴痕が小さく纏まっているのに対して、テフロンコーティングを施さない場合は、液滴が全面に散らばり、蛍光塗料の粉も大きく拡がってしまっている事がわかる。以上の結果から、テフロンコーティングの有用性を確認する事ができた。



**Fig.2** The comparison photograph of drip marks of DLC coated optical flat. (a) Without PTFE coating. (b) With PTFE coating.

#### 4. 測定

Fig.3にテフロンコーティング剤の有無による全反射蛍光X線スペクトルを示す。試料はガソリン中に硫黄が10ppm含有しているものをオプティカルフラット上に5 $\mu$ l滴下乾燥した物を使用した。試料調製の模式図をFig.4に示す。測定条件は、印加電圧30kV、電流200 $\mu$ A、測定時間300秒で行った。測定の結果、テフロンコーティングを施した方は、Sのピークが明確に検出されていることがわかる。一方テフロンコーティングを施さなかった方は、ブランクと比べ

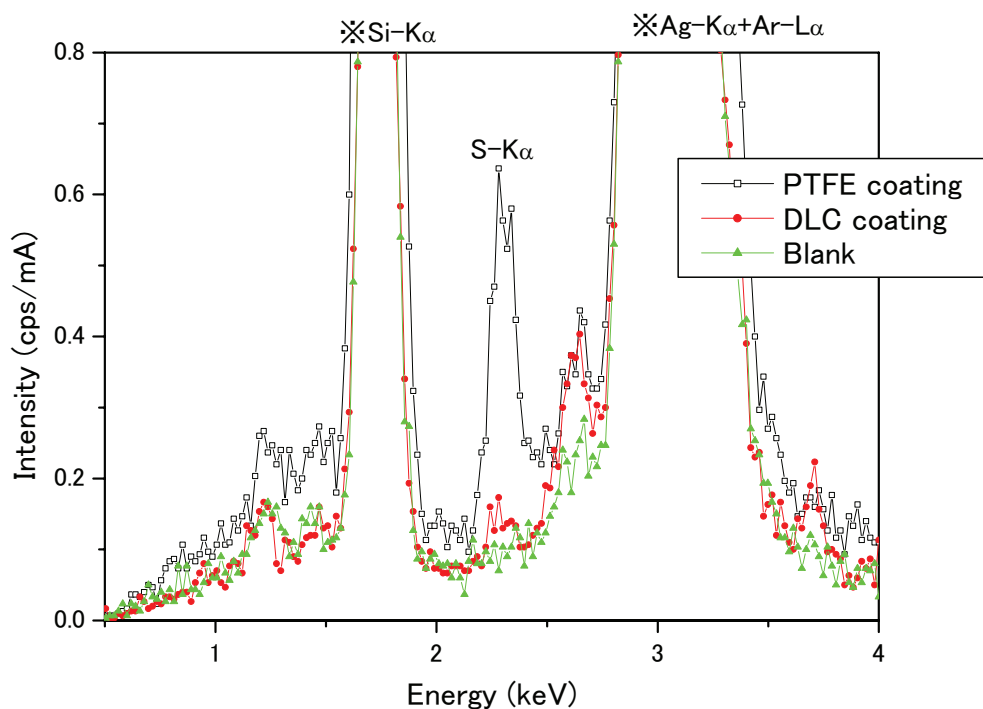


Fig.3 Total reflection X-ray fluorescence spectra of a dried droplet containing 10ppm (50 ng) of S.

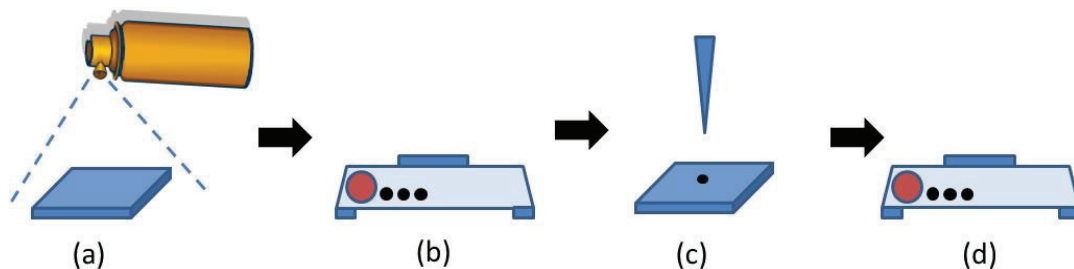


Fig.3 The diagram of sample preparation. (a) Spraying of PTFE coating (2 sec), (b) heating (80°C), (c) dropping a sample (5 μl), (d) heating (80°C).

ても、微小なピークしか得られなかった。また、得られたスペクトルからそれぞれ検出下限値 (LLD) を見積もった結果、テフロンコーティングを施さなかった場合の LLD は 29.2 ng となり、テフロンコーティングを行った場合の LLD は 4.48 ng となった。なお、LLD の算出には以下の理論計算式を用いた<sup>9)</sup>。

$$LLD = 3 \times \frac{W}{I_{NET}} \times \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}} \quad (1)$$

ここで、 $W$ ：含有量 (ng)、 $t$ ：測定時間 (sec)、 $I_{NET}$ ：ピークの Net 強度 (cps)、 $I_{BG}$ ：バックグラウンド強度 (cps) である。

## 5. おわりに

ポータブル全反射蛍光X線分析装置を用いて、ガソリン中の硫黄分析を試みた結果、試料台座にテフロンコーティング剤を塗布する事により、試料の点滴痕を小さく抑える事ができた。その結果、低濃度の硫黄分析が可能となり、ポータブル全反射蛍光X線分析装置によるガソリン中の硫黄分析の可能性を示す事ができた。今後は、定量精度における検証や、実用化に向けた再現性の検証を行う予定である。将来的には、ポータブル全反射蛍光X線分析装置の可搬性を生かして、現場での低濃度硫黄分析が行えれば、新たな用途拡大に繋がるのでは無いかと考えている。

最後に、本報告を纏めるに当たり、貴重なご

意見を頂きました、京都大学大学院工学研究科の河合 潤教授に感謝致します。

### 参考文献

- 1) 見吉勇治, 永井宏樹, 中嶋佳秀, 宇高 忠 : X線分析の進歩, **34**, 271 (2003).
- 2) S. Kunimura, J. Kawai : *Anal. Chem.*, **79**, 2593 (2007).
- 3) 国村伸祐, 河合 潤 : 化学と工業, **61**, 1050 (2008).
- 4) 国村伸祐, 河合 潤 : 分析化学, **58**, 1041 (2009).
- 5) 国村伸祐, 河合 潤 : X線分析の進歩, **41**, 29 (2010).
- 6) 永井宏樹, 中嶋佳秀, 国村伸祐, 河合 潤 : X線分析の進歩, **42**, 115 (2011).
- 7) S. Kunimura, S. Kudo, H. Nagai, Y. Nakajima, H. Ohmori : *Rev. Sci Instrum.*, **84**, 046108 (2013).
- 8) T. Ninomiya, S. Nomura, K. Taniguchi, S. Ikeda : *Adv.X-Ray Anal.*, **32**, 197 (1989).
- 9) 中井 泉 編 : 「蛍光X線分析の実際」, (2005), (朝倉書店).