

การวิเคราะห์โดยตรงเพื่อหาปริมาณอะกันและตะกั่วในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยเทคนิคการ  
เรืองรังสีเอกซ์



นายบุญช่วย ศรีธรรมศักดิ์

ศูนย์วิทยพัทธยาการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2531

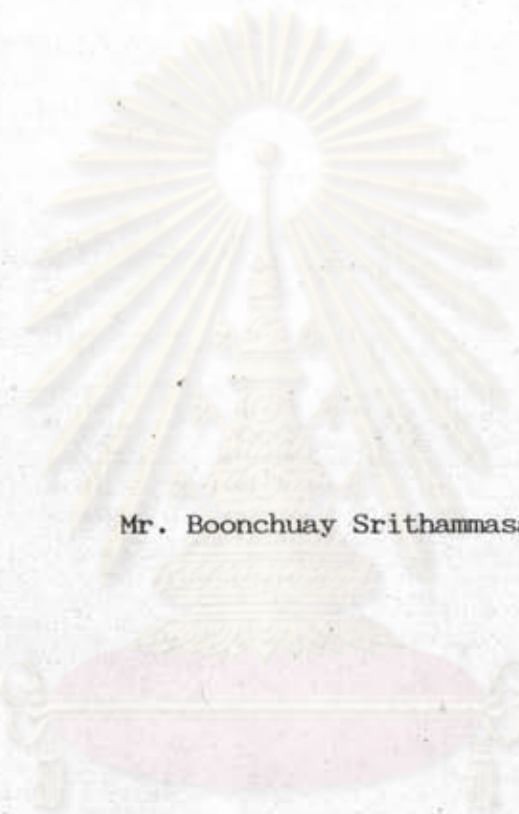
ISBN 974-569-014-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

014304

116015304.

Direct Analysis of Sulfur and Lead Content in Fuel Oils  
by X-Ray Fluorescence Technique



Mr. Boonchuay Srithammasak

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering

Department of Nuclear Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1988

ISBN 974-569-014-7

Thesis Title      Direct Analysis of Sulfur and Lead Content in  
Fuel Oils by X-Ray Fluorescence Technique  
By                    Mr. Boonchuay Srithammasak  
Department        Nuclear Technology  
Thesis Advisor    Assistant Professor Nares Chankow  
Assistant Professor Suvit Punnachaiya

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in  
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

*Thavorn Vajrabhaya* ..... Dean of Graduate School  
(Professor Dr. Thavorn Vajrabhaya)

Thesis Committee

*Tatchai Sumitra* ..... Chairman  
(Associate Professor Dr. Tatchai Sumitra)

*Virul Mangclaviraj* ..... member  
(Associate Professor Virul Mangclaviraj)

*Nares Chankow* ..... member  
(Assistant Professor Nares Chankow)

*Suvit Punnachaiya* ..... member  
(Assistant Professor Suvit Punnachaiya)

ผู้ช่วย ศิริธรรมศักดิ์ : การวิเคราะห์โดยตรงเพื่อหาปริมาณกำมะถันและตะกั่วในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (DIRECT ANALYSIS OF SULFUR AND LEAD COMPONENT IN FUEL OILS BY X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.นเรศวร์ จันทน์นันทน์, ผศ.สุวิทย์ บุญพิทยะ, 92 หน้า.

ได้ศึกษาการวิเคราะห์กำมะถันและตะกั่วในน้ำมันดิบแบบไม่ทำลายตัวอย่างด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์โดยใช้ตัววัดรังสีแบบพรอพอร์ชันนัลออร์แกนิกฟอสฟอรัสอินออน และเลือกใช้ต้นกำเนิดรังสีเอ็กซ์-เรย์แคโทดแบบ 109 สำหรับทำการวิเคราะห์กำมะถันและตะกั่วตามลำดับ การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ได้กระทำก่อนโดยใช้อุปกรณ์มีรังสีที่มีอยู่แล้ว หลังจากนั้นได้ออกแบบและสร้างอุปกรณ์วิเคราะห์แบบสองช่องขนาดเบาเพื่อใช้ในการวิเคราะห์กำมะถันและตะกั่ว

อุปกรณ์วิเคราะห์แบบสองช่องได้รับการปรับเทียบโดยใช้สารละลายมาตรฐานกำมะถันและตะกั่วจากบริษัท เอสโซ่ สแตนดาร์ด (ประเทศไทย) จำกัด ผลการวิจัยพบว่าขีดจำกัดในการวิเคราะห์กำมะถันและตะกั่วมีค่าต่ำสุดเท่ากับร้อยละ 0.014 โดยน้ำหนัก และ 0.011 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ทดลองหาปริมาณกำมะถันและตะกั่วในตัวอย่างน้ำมันดีเซล 4 ตัวอย่าง และน้ำมันเบนซินชนิดมีเลข 4 ตัวอย่าง ผลการวิจัยพบว่า ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลมีค่าร้อยละ 0.345, 0.571, 0.556 และ 0.406 โดยน้ำหนัก และปริมาณตะกั่วในน้ำมันเบนซินชนิดพิเศษมีค่า 0.296, 0.459, 0.514 และ 0.376 กรัมต่อลิตร ความแตกต่างของผลการวิเคราะห์กำมะถันและตะกั่วเมื่อเทียบกับผลจากเครื่องวิเคราะห์กำมะถันและตะกั่วแล้ว มีค่าไม่เกินร้อยละ 15 และ 8 ตามลำดับ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี .....  
สาขาวิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี .....  
ปีการศึกษา 2530 .....

ลายมือชื่อนิสิต บุญช่วย ศรีธรรมศักดิ์ .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นเรศวร์ จันทน์นันทน์ .....

BOONCHUAY SRITHAMMASAK : DIRECT ANALYSIS OF SULFUR AND LEAD CONTENT IN FUEL OILS BY X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE. THESIS ADVISORS : ASST. PROF. NARES CHANKOW, ASST. PROF. SUVIT PUNNACHAIYA, 92 PP.

Nondestructive analysis of sulfur and lead in fuel oils by X-ray fluorescence technique using Xe-filled proportional counter was studied. An Fe-55 annular source and a Cd-109 annular source were selected for sulfur and lead analysis respectively. The optimum conditions were first determined by using the commercial available counting systems then the portable two channel analyzer was designed and constructed for use in sulfur and lead analysis.

The two channel analyzer was calibrated for S and Pb analysis with standard available from the Esso Standard (Thailand) Co.,Ltd. The detection limits for S and Pb in fuel oils were found to be 0.014% by weight and 0.011 gm/l respectively. The two channel analyzer was also tested for S and Pb analysis of 4 diesel oil samples and 4 high octane gasoline samples. The results were found to be 0.345, 0.571, 0.556, and 0.406% by weight of S for the diesel oil samples, and 0.296, 0.459, 0.514, and 0.376 gm/l of Pb for the high octane gasoline samples. The discrepancies between the results from the two channel analyzer and the S and Pb analyzer were less than 15% for S analysis and 8% for Pb analysis.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... นิวเคลียร์เทคโนโลยี  
สาขาวิชา ..... นิวเคลียร์เทคโนโลยี  
ปีการศึกษา ..... 2530

ลายมือชื่อผู้คิด ..... นวรัตน์ นวรัตน์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... นวรัตน์ นวรัตน์

## ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere appreciation to Assistant Professor Nares Chankow and Assistant Professor Suvit Punnachaiya for their valuable supervision, advice, comments and encouragement throughout this thesis.

I also wish to express my great gratitude to the thesis committee, especially Associate Professor Dr. Tatchai Sumitra and Associate Professor Virul Mangchaviraj for their worthy suggestion, advice and guidance in the correction of this thesis.

I would like to thank Mr. Buncha Ounpanich, Mr. Somsak Sue, Mr. Suriya Paengpon and Mr. Somchai Sirihongsuwan for their kind encouragement and help in the thesis, Dr. Somluk Yindepit and his staff at the Esso Standard (Thailand) Company Limited for their kind permission in using the equipment and the standard solution, and the Scientific and Technological Research Equipment Centre for its kind permission in using the radioactive sources, and constructing the detector chamber.

Sincere thanks are also expressed to Dr. Malee Suwana-adth, and Professor Dr. Yongyuth Yuthavong, the National Center for Genetic Engineering and Biotechnology for their kindness. The partial support by the Graduate Research Funds is also sincerely appreciated in this occasion.

Moreover, I wish to express my heartfelt gratitude to my parents for their kindness, love and encouragement throughout my life.



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จากโครงการมหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	Page
ABSTRACT (ENGLISH) .....	iv
ABSTRACT (THAI) .....	v
ACKNOWLEDGEMENT .....	vi
LIST OF TABLES .....	viii
LIST OF FIGURES .....	x
CHAPTER	
1. INTRODUCTION .....	1
2. X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE .....	3
3. TWO CHANNEL ANALYZER .....	29
4. MATERIALS AND METHODS .....	44
5. RESULTS .....	56
6. CONCLUSION AND RECOMMENDATION .....	72
REFERENCES .....	75
APPENDICES	
A. CIRCUITS .....	76
B. COUNT RATES OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTRA .....	84
BIOGRAPHY .....	92



## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 X-Ray Critical Absorption and Emission Energies in keV.	6
2.2 Exciting Sources.	22
5.1 The relation between the fluorescent X-ray energy and the LLD level of the SCA.	57
5.2 The relation between S content in the diesel oils and the count rate in 300 sec. using the SCA.	58
5.3 Comparison of S content in the diesel oils obtained from the SCA and the S and Pb analyzer.	59
5.4 The relation between Pb content in the high octane gasolines and the count rate in 300 sec. using the SCA.	60
5.5 Comparison of Pb content in the high octane gasolines obtained from the SCA and the S and Pb analyzer.	61
5.6 The relation between dial reading and high voltage output.	61
5.7. The stability of amplifier gain.	62
5.8 The relation between voltage from a pulser and voltage discriminator of the two channel analyzer.	64
5.9 The relation between the fluorescent X-ray energy and the LLD level of the two channel analyzer.	67
5.10 The relation between S content in the diesel oils and the count rate in 300 sec. using the two channel analyzer.	68
5.11 Comparison of S content in the diesel oils obtained from the two channel analyzer and the S and Pb analyzer.	69

Table

Page

5.12 The relation between Pb content in the high octane gasolines and the count rate in 300 sec. using the two channel analyzer.

70

5.13 Comparison of Pb content in the high octane gasolines obtained from the two channel analyzer and the S and Pb analyzer.

71

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Emission of fluorescent X-ray.	4
2.2 Partial energy level diagram showing the origin of the main lines in the K and L X-ray series.	5
2.3 The relation between the fluorescence yield and the atomic number.	10
2.4 Scheme for derivation of the X-ray fluorescence equation.	11
2.5 Spectrum of Nb K X-ray showing the scattered peaks of primary photons from Cd-109 source detected with HPGe detector.	18
2.6 Energy dispersive X-ray spectrometer. Excitation by X-rays from (a) a tube and (b) a radioactive source.	19
2.7 Resolution of X-ray detectors for Cu K $\alpha$ X-rays illustrated in relation to energies of fluorescent X-rays of some elements commonly determined in on-stream analysis.	23
2.8 Energy resolution of detectors and adjacent element K X-ray peak separation.	24
3.1 Simplified diagram of two channel analyzer.	29
3.2 Accumulating data of area under peak.	30
3.3 Block diagram of two channel analyzer.	31
3.4 The construction of detector chamber.	32
3.5 Pulse waveform of amplifier.	33
3.6 Single channel analyzer function.	34

Figure	Page
3.7 Functional schematic of preamplifier.	35
3.8 Functional schematic of amplifier.	36
3.9 Functional schematic of single channel analyzer.	37
3.10 Functional schematic of scaler.	39
3.11 Functional schematic of timer.	40
3.12 Functional schematic of high voltage power supply.	41
3.13 Functional schematic of LV. power supply.	43
4.1 Block diagram of X-ray fluorescence analysis using MCA.	48
4.2 Photograph showing XRF analysis using MCA.	48
4.3 Picture of the SCA and the detector chamber.	50
4.4 Block diagram of the high voltage testing.	52
4.5 Block diagram of the amplifier gain testing.	53
4.6 Block diagram of the linearity test of the SCA.	53
4.7 Block diagram of the scaler and timer testing.	54
5.1 The spectra of white oil with different source-to-sample distance from the MCA.	56
5.2 X-ray fluorescence spectra of S, Ar, Fe, Ni, Zn, As and Pb obtained from the SCA.	57
5.3 Energy calibration curve of the SCA.	58
5.4 The calibration curve showing the relation between the count rate in 300 sec. and S content in the diesel oils using the SCA.	59

## Figure

Page

- 5.5 The calibration curve showing the relation between the count rate in 300 sec. and Pb content in the high octane gasolines using the SCA. 60
- 5.6 The relation between dial reading and high voltage output. 62
- 5.7 Photograph of a Gaussian shaping pulse from the amplifier seen from the oscilloscope. 63
- 5.8 The linearity of the voltage discriminators. 65
- 5.9 X-ray fluorescence spectra of S, Ar, Fe, Ni, Zn, As and Pb obtained from the two channel analyzer. 67
- 5.10 Energy calibration curve of two channel analyzer. 68
- 5.11 The calibration curve showing the relation between the count rate in 300 sec. and S content in the diesel oils using two channel analyzer. 69
- 5.12 The calibration curve showing the relation between the count rate in 300 sec. and Pb content in the high octane gasolines using two channel analyzer. 70
- 5.13 Photograph shows two channel analyzer. 71