

ICP-MS 法による石炭の原産地識別

山崎 幸彦*, 緋田 敬士*, 隅野 隆永*

Origin Identification of Anthracite by ICP-MS Method

Yukihiko YAMAZAKI*, Takashi AKEDA*, Takanaga SUMINO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

It is important for customs to determine the origin of goods. Especially, almost all anthracite is imported from overseas, so we need to be able to determine the origin of anthracite. In this study, we analyzed the content ratios of the constituent elements of anthracite, and performed calculations by the least squares method and multivariate analysis. Anthracite include s Cr, Mn, Co, As, Rb, Sr, Y, Zr, Cs, Ba, La, Ce, Pb, Th and U, and we showed that the element ratios of each anthracite differed by origin.

1. 緒 言

わが国において平成 17 年における北朝鮮からの輸入実績を見ると、無煙炭は金額ベースで魚介類に次ぐ品目となっている。平成 17 年におけるわが国の無煙炭の輸入国別でも、北朝鮮からの無煙炭の輸入はベトナム、中国、ロシア、オーストラリアについて 5 番目の実績があることから、無煙炭は北朝鮮における主要品目の一つとなっている。

一方、北朝鮮による核実験に係る我が国の対応として、税関においては、平成 18 年 10 月 11 日に開催された安全保障会議による決定を受け、平成 18 年 10 月 13 日付財関第 1250 号により北朝鮮船舶の入港禁止、並びに北朝鮮からの輸入禁止を実施しているところである。

しかしながら、以前中国の原産地証明が添付されている貨物について、税関で貨物確認を行ったところ、同貨物内から北朝鮮の工場が発行した納品伝票が発見されるなど、北朝鮮産貨物について中国を迂回して輸入する虞が後を絶たない状況にある。

そこで今回は、北朝鮮の主力輸出品目であった無煙炭について、既に学会等で原産地等を識別する手法として研究が進められている誘導結合プラズマ-質量分析法（ICP-MS 法）を用いて、北朝鮮産と他国産の識別が可能か否かを検討した。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

2. 1. 1 無煙炭（13 種）

北朝鮮産

1 種

中国産（北京付近、河南省、河北省、山西省） 9 種

ベトナム産 3 種

依頼試料（2 種）

2. 1. 2 試薬

硝酸（超微量分析用）（和光純薬）

硫酸（超微量分析用）（和光純薬）

過塩素酸（有害金属測定用）（和光純薬）

汎用混合標準溶液（30 元素：各 10ppm）（SPEX 社製）

水は MILLIPORE 社製純水製造装置を通した超純水を使用した。

2. 2 分析装置及び条件

2. 2. 1 誘導結合プラズマ-質量分析装置（ICP-MS）

装置：Agilent 社製 ICP-質量分析装置 7500CE

プラズマガス：アルゴン（流量 15 l/min）

2. 2. 2 誘導結合プラズマ-発光分光分析装置（ICP-AES）

装置：セイコー電子工業製 SPS-3100

プラズマガス：アルゴン（流量 15 l/min）

2. 2. 3 マイクロウェーブ試料分解装置

装置：MILESTONE 社製試料分解装置 ETHOS PRO

試料分解条件

1 段目：硝酸 3ml、硫酸 5ml 添加後、室温→220℃

2 段目：硝酸 1ml、過塩素酸 2ml 添加後、室温→220℃

2. 3 実験

2. 3. 1 無煙炭 0.2g 程度を精秤し、マイクロウェーブ試料分解装置を用いて酸に溶解後 200ml メスフラスコに定溶した溶液について、ICP-MS 及び ICP-AES を用い、溶液中に含有する元素を特定した。

2. 3. 2 汎用混合標準溶液を 200ppb、100ppb、10ppb に調製した溶液及びブランクとして超純水を用いて ICP-質量分析装置により検量線を作成し、2. 3. 1 で調製した溶液について含有する元素の定量分析を行い、標準無煙炭毎の微量元素組成比を測定した。

2. 3. 3 依頼試料 2 件と標準無煙炭との微量元素組成比を比較し、i) 回帰分析による近似度の検証、ii) 多変量解析（主成分分析）による評価を行った。

回帰分析については、EXCEL による重決定係数 R^2 を算出し評価した。次に、主成分分析については、市販の解析ソフトを用いて、含有する元素の含有量による相関を求め、依頼試料及び標準無煙炭が相関性の高いグループに分けることができるかどうかを検討した。

3. 結果及び考察

3. 1 標準無煙炭における微量元素定性結果

ICP-MS 及び ICP-AES により、標準無煙炭に含まれることが認められた微量無機元素について Fig.1～2 に示す。ICP-MS で検出されたクロム、マンガン、ヒ素、ルビジウム、ストロンチウム、

イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、鉛、トリウム及びウランについては、ICP-AES でも発光が認められる。

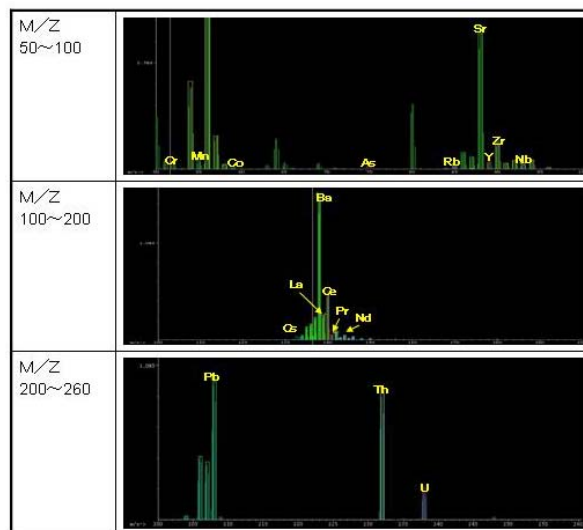


Fig. 1 Mass spectra of anthracite by ICP-MS

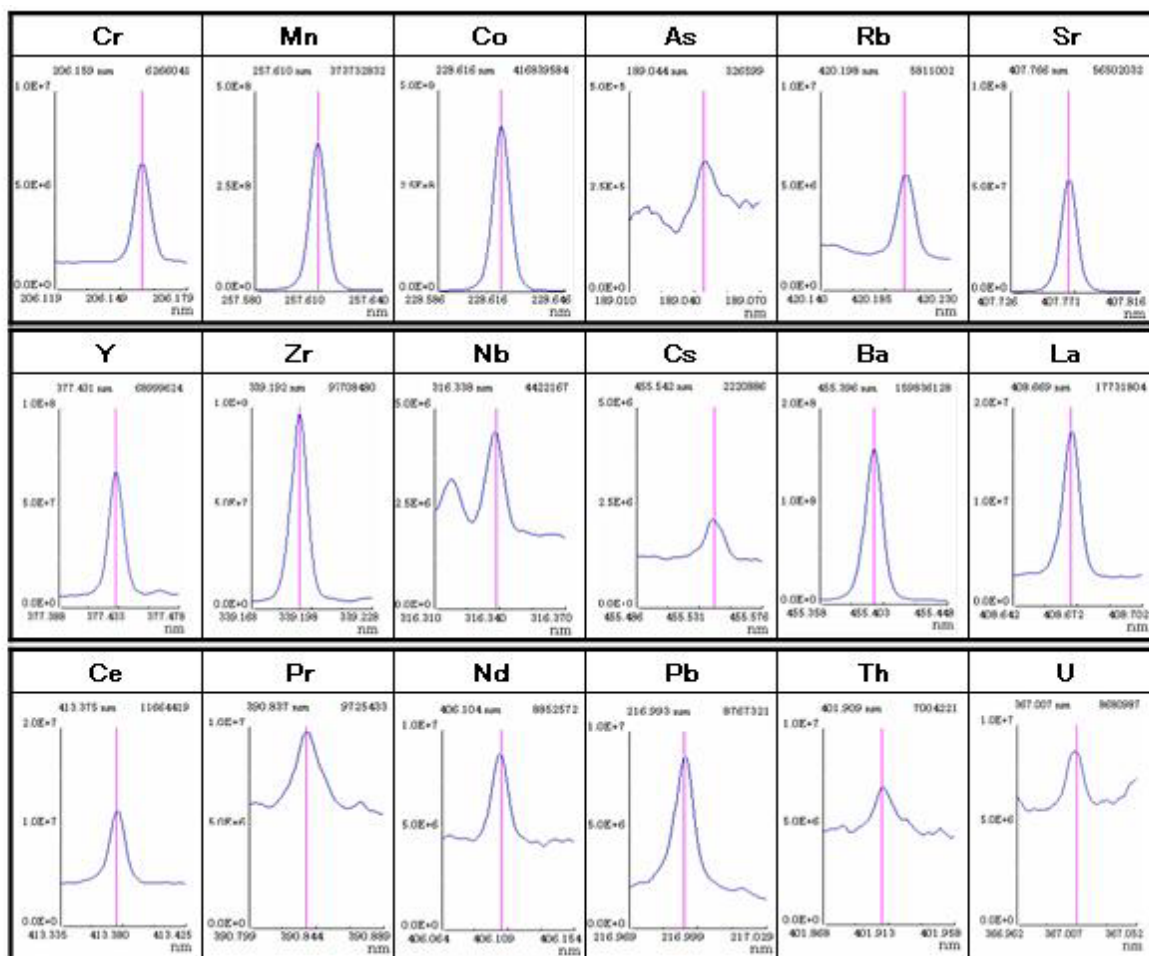


Fig. 2 Result of qualitative analysis by ICP-AES of each anthracite

3. 2 標準無煙炭の元素組成比

次に、標準無煙炭に含まれることが認められた 17 元素について定量分析を行った結果について Fig.3 及び Table.1 に示す。入手した北朝鮮産の無煙炭では、ストロンチウムが最大成分で、以下、

バリウム、マンガンと続き、他の元素は $50 \mu\text{g/g}$ 以下という組成比になった。また、北朝鮮産の無煙炭はヒ素、ルビジウム及びセシウムの濃度が高めになる結果となった。

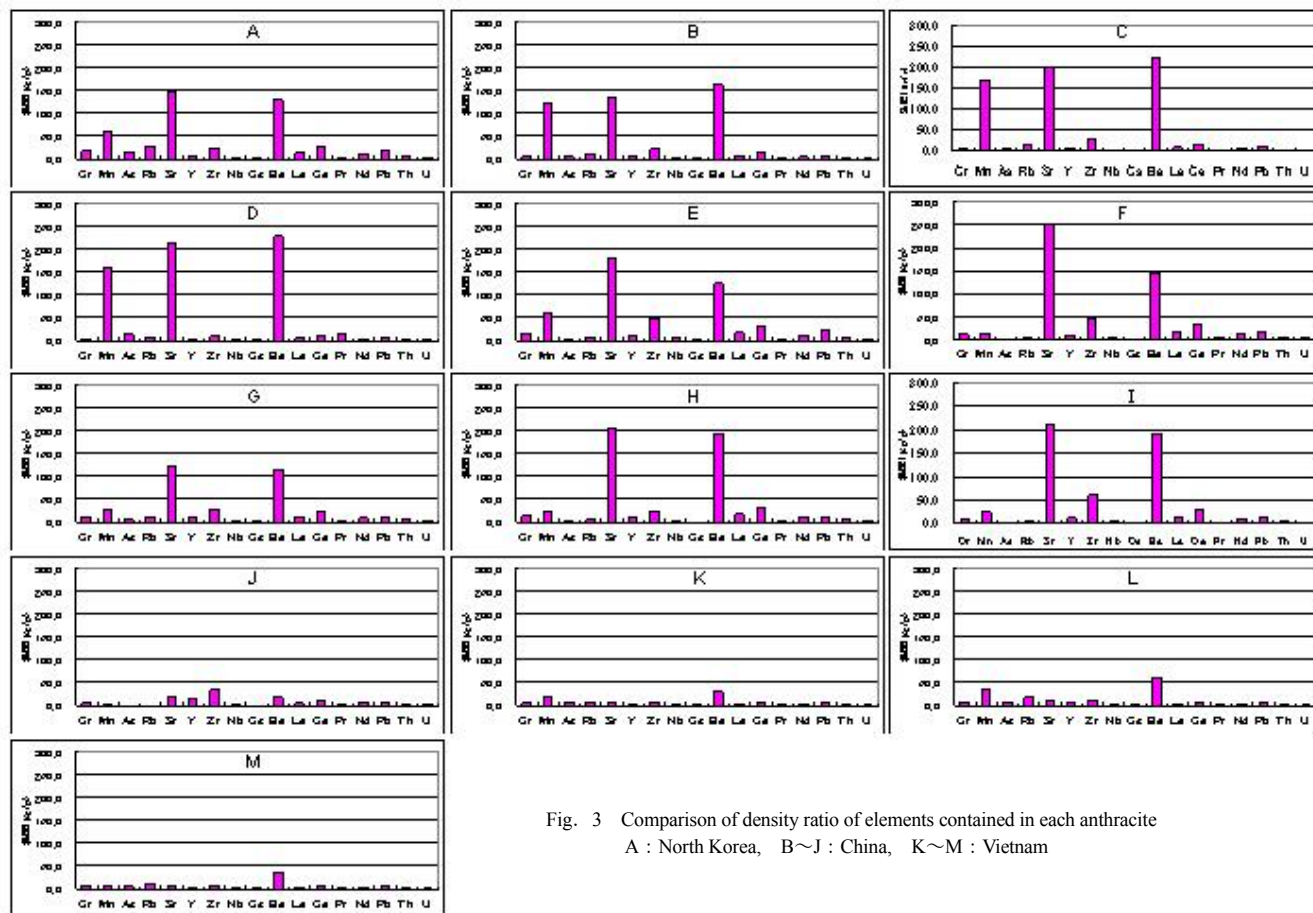


Fig. 3 Comparison of density ratio of elements contained in each anthracite
A : North Korea, B~J : China, K~M : Vietnam

Table.1 Result of quantitative analysis of each anthracite by ICP-MS

	Cr	Mn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pb	Th	U
A	16.7	62.7	16.1	27.4	145.2	6.9	23.0	3.0	1.9	129.9	13.8	25.6	2.5	9.9	17.1	5.1	2.0
B	6.3	121.6	5.9	11.5	136.6	5.6	22.1	1.5	1.4	163.1	6.7	13.2	1.5	5.5	6.6	2.6	0.9
C	6.4	168.0	3.7	15.2	200.0	6.6	27.2	2.8	1.4	224.0	7.8	16.0	1.6	5.8	10.8	2.5	0.8
D	4.2	161.0	13.9	7.4	214.9	3.5	9.8	1.1	1.3	228.1	5.3	10.9	1.3	4.2	5.6	2.0	1.0
E	14.8	60.7	1.6	8.7	178.7	10.0	48.4	4.8	0.7	124.6	17.0	33.0	3.3	12.6	22.9	7.6	2.5
F	10.2	12.2	1.1	3.2	251.5	8.2	44.8	4.0	0.0	145.0	17.7	33.8	4.4	12.0	14.9	6.0	3.2
G	9.9	14.6	1.2	3.3	124.1	6.5	24.5	2.8	0.0	61.4	15.0	28.0	3.7	9.5	14.6	4.0	3.0
H	11.6	29.2	1.3	5.1	184.8	8.2	39.3	3.9	0.2	110.3	16.6	31.6	3.8	11.4	17.5	5.9	2.9
I	14.5	23.6	1.1	5.1	204.6	10.1	23.1	2.9	0.0	193.9	16.7	32.2	2.9	11.6	12.0	6.0	2.2
J	8.1	25.0	1.1	3.7	210.0	11.0	61.0	4.2	0.3	192.0	15.0	30.5	2.8	10.0	11.5	4.7	1.2
K	5.5	17.2	7.1	6.3	6.6	2.9	8.4	1.0	0.6	30.8	1.7	4.6	0.5	2.1	7.2	1.7	0.5
L	7.4	33.6	7.5	18.4	11.2	4.4	11.2	1.0	1.6	60.8	3.6	7.6	0.8	3.1	5.4	2.3	0.5
M	8.4	7.8	5.4	11.3	6.8	4.2	7.5	1.0	1.1	37.0	2.8	6.0	0.7	2.9	5.8	3.1	0.9

($\mu\text{g/g}$)

一方、中国産のものをみると、大きく分けて、①バリウムが最大成分で、以下ストロンチウム、マンガンと続く組成比のもの、②ストロンチウムが最大成分で、以下、バリウム、マンガンと続く組成比のもの、③全ての成分が $50 \mu\text{g/g}$ 以下のもの、の3つで

あった。北朝鮮産のものと中国産のものを比較すると、①及び③のタイプのものについては北朝鮮産のものと中国産は組成比が殆ど類似していないが、②のタイプのものについては、北朝鮮産と類似しているものも見受けられた。しかしながら、入手した中国

産のものは、ヒ素及びルビジウムの濃度がそれほど高くなく、かつセシウムも殆ど検出されないことから、北朝鮮産のものと区別できる可能性はある。

入手したベトナム産のものは、いずれもバリウムが最大成分で、他の元素濃度が $50 \mu\text{g/g}$ 以下であった。

3. 3 依頼試料との比較

3. 3. 1 回帰分析による比較

依頼試料(2件)の微量元素組成比を Fig.4 に示す。依頼試料は、いずれもストロンチウムが最大成分で、以下、バリウム、マンガンと続き、他の元素は $50 \mu\text{g/g}$ 以下という組成比であること及びルビジウム及びセシウムの濃度が高めになる結果となったことから、結果として北朝鮮産のものに類似しているといえるが、中国産の一部とも類似している可能性はある。

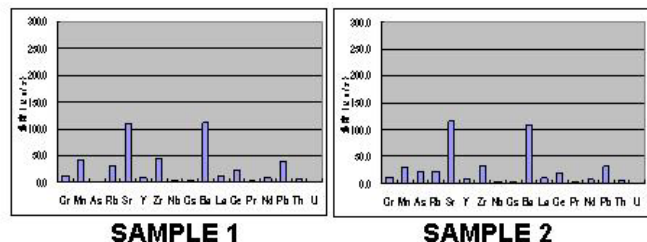


Fig. 4 Results of density ratio of elements contained in samples

そこで、この依頼試料が標準無煙炭(13種)に対しどの程度類似しているかを分析した結果を Table.2 に示す。依頼試料2件は、いずれも北朝鮮産の他に中国産E、G及びIとも比較的高い相関性を示した。このことから、元素濃度比を用いて回帰分析を行ったとしても、依頼試料は北朝鮮産に類似しているとも言えるが、中国産の可能性も否定できないことが言える。

Table.2 Result of least squares method

	SAMPLE A	SAMPLE B
A	0.9239	0.9491
B	0.8063	0.7824
C	0.8162	0.7940
D	0.8028	0.8090
E	0.9132	0.9241
F	0.8117	0.8798
G	0.9272	0.9627
H	0.8774	0.9343
I	0.9039	0.9424
J	0.3451	0.2926
K	0.5527	0.5014
L	0.5308	0.4655
M	0.5319	0.4987

3. 3. 2 多変量解析(主成分分析)による評価

前述のとおり、回帰分析だけでは北朝鮮産と中国産の区別が困難な場合がある一方で、3. 2でも述べたように一部の元素濃度比が異なっていることから両者を区別できる可能性はある。

そこで、依頼分析(2件)と標準無煙炭(13種)の主成分分析による得点分布図を Fig.5 に示す。

その結果、依頼試料は2件とも北朝鮮のグループに属し、回帰分析で類似していた中国産E、G及びIとはグループが異なる結果となった。

このように無煙炭に含まれる17元素の濃度を用いて主成分分析による得点分布を評価することは、無煙炭の原産地識別に有効であるといえる。一方、今回の研究では北朝鮮近傍産の無煙炭が入手できず、結果として依頼試料が北朝鮮産か否か断定するには至っていない。

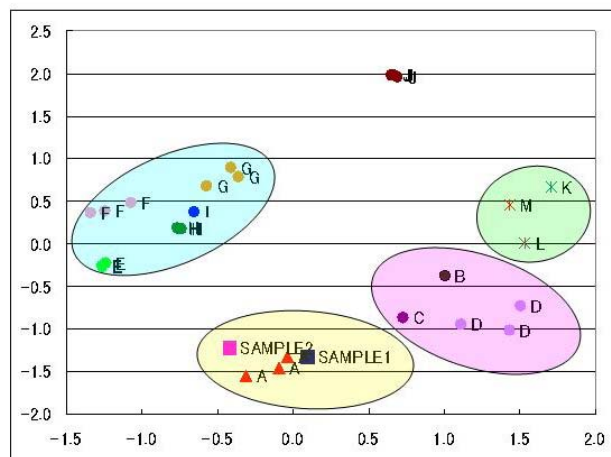


Fig. 5 Score distribution map by multivariate analysis

4. 要 約

以上本研究結果をまとめると、以下のとおりとなる。

- ①無煙炭に含まれる微量成分の元素組成比は、産地ごとに相違。
- ②回帰分析による、依頼サンプルと標準無煙炭の類似性の評価は有効。
- ③主成分分析により、産地別のグループに分けられる可能性あり。

一方、本研究では北朝鮮近傍産の無煙炭が入手できなかったため、同産地における無煙炭の元素組成比が不明である。

そのため、主成分分析などの手法により無煙炭の原産地をより正確に区別するためには、より多くの標準試料、特に遼寧省、吉林省などの地区で産出される無煙炭を入手する必要がある。