

無煙炭の原産地識別（2 報）

山崎 幸彦*, 行本剛*, 隅野隆永*

Origin Identification of Anthracite. II

Yukihiko YAMAZAKI*, Takeshi YUKIMOTO*, Takanaga SUMINO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

ICP-MS is one of the useful instruments to determine the country of origin of anthracite. However, when the elementary composition ratios in anthracites are similar one another, it is difficult to discern the country of origin of them. In this study, we examined whether or not it was possible to discriminate these anthracites by thermal behavior of them.

1. 緒 言

前報では、ICP-MS 法によって無煙炭に含まれる微量元素組成を調べることが無煙炭の原産地識別に有用であると述べた。一方、無煙炭の産地によっては、含まれる微量元素組成が類似する場合もあり、その場合、微量元素組成だけでは原産地識別が困難な場合もある。

今回は、TG-DTA によって無煙炭の熱挙動を分析し、原産地識別に有用か否かについて検討した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 無煙炭（16 種）

北朝鮮産	2 種
中国産（北京、河北省、河南省、山西省）	8 種
ベトナム産（ホンガイ）	4 種
依頼試料（2 種）（中国北東部産として申告があったもの）	

2.2 分析装置及び条件

示差熱天秤（TG-DTA）

装置：リガク製 Thermo plus TG8120

標準物質：酸化アルミニウム

雰囲気：air

昇温速度：5℃/min

測定温度：室温→1100℃

2.3 実験

めのう乳鉢ですり潰した試料を 10mg 程度精秤したものについて、示差熱天秤を用いて熱挙動を測定した。

3. 結 果

入手した無煙炭の熱挙動は Table 1 のとおりである。

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

Table 1 Results of Thermogravimetry(TG) and Differential Thermal Analysis (DTA)

Origin	Flash Point of DTA curve	Max point of DTA curve	Ash Point of DTA curve	Flash Point of TG curve	Ash Point of TG curve
North Korea A	518.8°C	643.4°C	845.9°C	607.2°C	819.7°C
North Korea B	525.8°C	644.0°C	822.1°C	589.4°C	798.9°C
China Shanxi A	440.5°C	509.1°C	645.4°C	469.3°C	632.0°C
China Shanxi B	473.3°C	529.1°C	671.0°C	472.3°C	659.2°C
China Henan A	456.0°C	524.6°C	669.1°C	485.3°C	654.6°C
China Henan B	424.3°C	501.7°C	688.6°C	455.8°C	676.5°C
China Henan C	453.4°C	512.4°C	660.6°C	472.8°C	644.2°C
China Beijing A	539.4°C	626.6°C	841.5°C	588.1°C	826.2°C
China Beijing B	525.6°C	610.8°C	777.1°C	576.7°C	735.4°C
China Hebei A	535.9°C	632.3°C	803.8°C	594.2°C	785.7°C
Vietnam Hon Gai A	451.2°C	521.8°C	702.4°C	489.5°C	693.0°C
Vietnam Hon Gai B	450.7°C	525.1°C	688.6°C	489.2°C	681.9°C
Vietnam Hon Gai C	466.6°C	529.4°C	693.2°C	495.8°C	683.3°C
Vietnam Hon Gai D	434.6°C	499.3°C	651.3°C	463.1°C	633.7°C
Sample A	526.9°C	621.0°C	799.6°C	586.3°C	778.7°C
Sample B	522.1°C	635.5°C	832.8°C	603.3°C	799.5°C

3.1 北朝鮮産無煙炭の TG-DTA 分析結果

北朝鮮無煙炭（2種）の TG-DTA 分析結果を Fig.1～2 に示す。

今回入手した無煙炭はいずれも重量減少開始温度が 589°C～607°C、重量減少終了温度が 799°C～820°C、発熱反応開始温度が 519°C～526°C、発熱反応終了温度が 822°C～846°Cと、いずれも類似した熱挙動を示した。

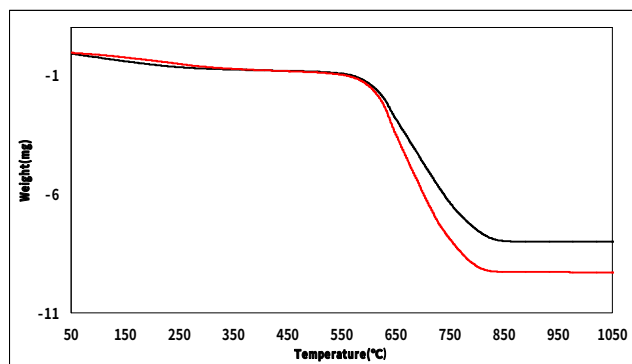


Fig.1 Comparison about TG curve of anthracite (North Korea)

— : North Korea A、— : North Korea B

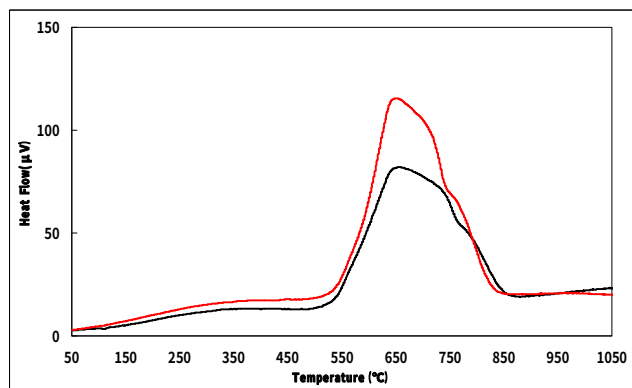


Fig.2 Comparison about DTA curve of anthracite (North Korea)

— : North Korea A、— : North Korea B

3.2 中国産無煙炭の TG-DTA 分析結果

次に、中国産無煙炭（8種）の TG-DTA 分析結果を Fig.3～4 に示す。中国産無煙炭では、河南省及び山西省で産出したものはいずれも重量減少開始温度が 456°C～485°C、重量減少終了温度が 632°C～677°C、発熱反応開始温度が 424°C～473°C、発熱反応終了温度が 645°C～689°Cの範囲で類似した熱挙動を示した。

一方、北京及び河北省で産出したものは、いずれも重量減少開始温度が 577°C～594°C、重量減少終了温度が 735°C～826°C、発熱反応開始温度が 526°C～539°C、発熱反応終了温度が 777°C～842°Cと、河南省産及び山西省のものとは、明らかに異なる挙動を示した。

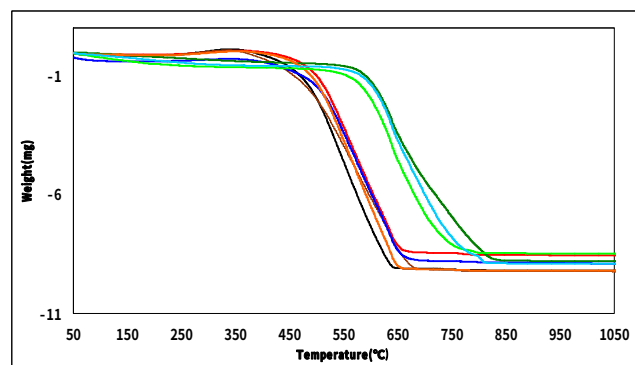


Fig.3 Comparison about TG curve of anthracite (China)

— : Shanxi A、— : Shanxi B、— : Henan A、— : Henan B、— : Henan C、— : Beijing A、— : Beijing B、— : Hebei A

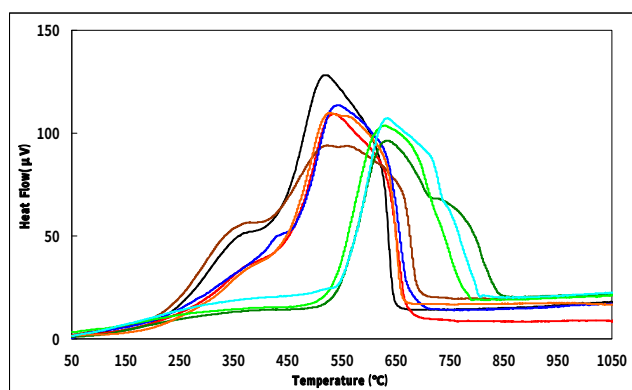


Fig.4 Comparison about DTA curve of anthracite (China)

— : Shanxi A、— : Shanxi B、— : Henan A、— : Henan B、
— : Henan C、— : Beijing A、— : Beijing B、— : Hebei A

3.3 ベトナム産無煙炭のTG-DTA分析結果

ベトナム産無煙炭（4種）のTG-DTA分析結果をFig.5～6に示す。

ベトナム産無煙炭はいずれも重量減少開始温度が463℃～496℃、重量減少終了温度が634℃～693℃、発熱反応開始温度が435℃～467℃、発熱反応終了温度が651℃～702℃と、いずれも類似した熱挙動を示した。また、この熱挙動は、中国河南省及び山西省産の無煙炭に類似していることがわかった。

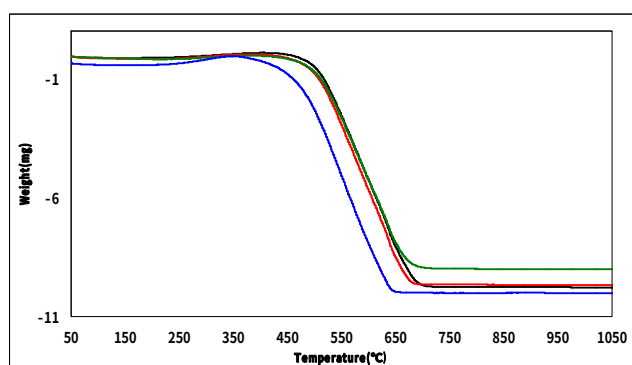


Fig.5 Comparison about TG curve of anthracite (Vietnam)

— : Hon Gai A、— : Hon Gai B、— : Hon Gai C、— : Hon Gai D

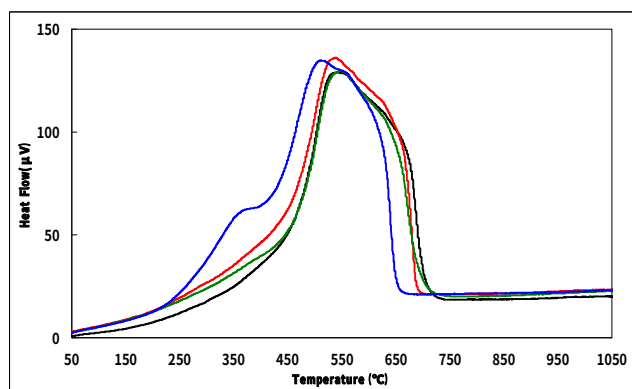


Fig.6 Comparison about DTA curve of anthracite (Vietnam)

— : Hon Gai A、— : Hon Gai B、— : Hon Gai C、— : Hon Gai D

3.4 依頼試料との比較

依頼試料（2件）のTG-DTA分析結果をFig.7～8に示す。依頼試料は、いずれも重量減少開始温度が586℃～603℃、重量減少終了温度が779℃～800℃、発熱反応開始温度が522℃～527℃、発熱反応終了温度が800℃～833℃であった。この熱挙動について先ほどの標準無煙炭と比較すると、北朝鮮又は北京、河北省付近のものに類似することがわかった。

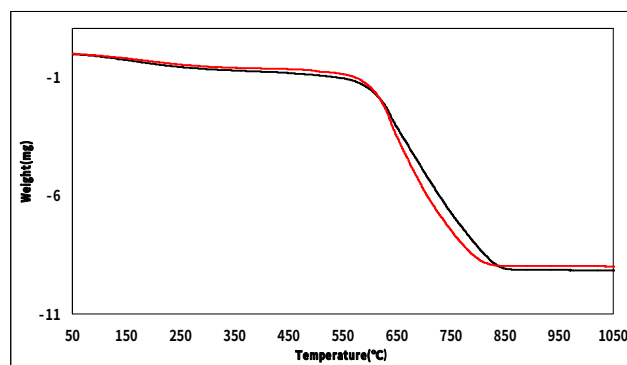


Fig.7 Comparison about TG curve of anthracite (Sample)

— : Sample A、— : Sample B

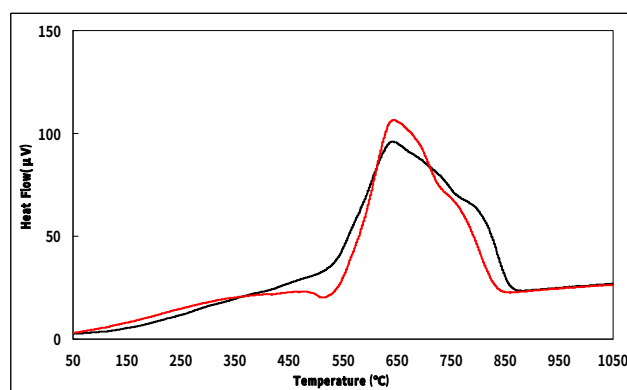


Fig.8 Comparison about DTA curve of anthracite (Sample)

— : Sample A、— : Sample B

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中国産無煙炭の熱挙動は、河南省及び山西省付近産出のものと北京及び河北省産ものでは、熱挙動が大きく異なる。
- ②北朝鮮産無煙炭と、北京産無煙炭及び河北省産無煙炭の熱挙動は類似している。
- ③ベトナム産無煙炭と、河南省及び山西省付近産出の無煙炭の熱挙動は類似している。
- ④依頼試料（2件）は、いずれも北朝鮮産無煙炭と、北京産無煙炭及び河北省産無煙炭の熱挙動に類似する。

すなわち、TG-DTAによって熱挙動を調べることで、ある程度の産地推定に寄与できると考えられ、ICP-MSと組み合わせることで、原産地を一層絞ることが可能であるといえる。