

# 天然炭酸カルシウムと人造炭酸カルシウムの識別

佐藤 晴紀\*, 小曾根 一欽\*

## Discrimination between Natural Calcium Carbonate and Synthetic Calcium Carbonate

Haruki SATO\* and Kazuyoshi KOSONE\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

For the discrimination of synthetic calcium carbonate from natural calcium carbonate, thermal analysis, XRD, observing the shape of fine particles by SEM, XRF and ICP-OES were carried out. About observing the shape of fine particles, the special grade reagent and crushed shell samples were different from other samples. From quantitative analysis of trace elements by XRF and ICP-OES, a difference in some elemental composition was found between natural calcium carbonate and synthetic calcium carbonate. These results indicate that a comprehensive examination from observation of particle shape and quantitative analysis of trace elements make it possible to distinguish between natural calcium carbonate and synthetic calcium carbonate.

## 1. 緒 言

炭酸カルシウムには、貝殻・大理石・石灰石などを原料とする天然物と、化学的に合成した人造物がある。一般的に、石灰石等を粉砕・分級等により化学的に処理せず精製した天然物は重質炭酸カルシウムと呼ばれる。石灰石等の天然物を原料として化学的に処理し、化学的合成により得た人造物は軽質炭酸カルシウム又は沈降性炭酸カルシウムと呼ばれる<sup>1)</sup>。人造物の製造方法は、石灰石等を高温で焼成して生石灰とし、水と反応させて生成した消石灰スラリーに炭酸ガスを吹き込むことで炭酸カルシウムを合成する炭酸ガス法と、アンモニアソーダ法の副産物として生成した塩化カルシウム溶液に炭酸ナトリウム溶液などの可溶性塩の溶液を混合させて合成する可溶性塩反応による方法がある<sup>1)2)</sup>。

炭酸カルシウムは、天然物及び人造物いずれもその純度・粒径によりプラスチックやゴム製品の充填剤、製紙工業用仕上剤、食品添加物、化粧品及び医薬品などとして様々な分野で用いられている<sup>1)2)</sup>。

関税分類では、天然炭酸カルシウムは粉末状のものも含め、貝殻は第 05.08 項、大理石は第 25.17 項、石灰石は第 25.21 項にそれぞれ分類される。一方、化学的に単一な人造炭酸カルシウムは第 28.36 項に分類される。炭酸カルシウムは天然物と人造物で適用される関税率が異なるため、両者を識別することは重要である。

また、関税中央分析所は、WCO の地域税関分析所として途上国税関分析所に対し、税関分析分野における技術協力及び税関分析に関する情報提供を柱として活動を行っているため、最近では海外の税関分析所等から炭酸カルシウムの天然物と人造物の識別方

法について知見を求められることもあり、本研究に関するニーズは高いものと考えられる。

そこで本研究では、天然炭酸カルシウムと人造炭酸カルシウムの識別に関して、熱挙動や結晶性、粒子形状及び微量元素を分析することにより、これらを識別可能か検討したので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

#### 2.1.1 天然炭酸カルシウム

重質炭酸カルシウム (3 品)

JIS 試験用粉体 I-16 種 (日本粉体工業技術会) (以下、「重質 A」という。)

JIS 試験用粉体 I-17 種 (日本粉体工業技術会) (以下、「重質 B」という。)

ラインパウダー (三共精粉) (以下、「重質 C」という。)

貝殻粉砕物 (2 品)

貝殻パウダー120 (食品添加物) (ふるさと物産) (以下、「貝殻 A」という。)

ダストレスチョーク 炭酸カルシウム製 (日本理化学) (以下、「貝殻 B」という。)

大理石 (富士フィルム和光純薬)

琉球石灰岩小粒タイプ (沖縄りゅうか商事) (以下、「石灰石」という。)

試料の粉砕については、石灰石及び大理石はタングステンカーバイド製粉砕機 (Retsch BB200 (乾式粉砕法))、チョークはメノ

\* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

ウ製乳鉢及び乳棒をそれぞれ用いた。

### 2.1.2 人造炭酸カルシウム

特級試薬 炭酸カルシウム (2品)

関東化学製のもの (以下、「特級 A」という。)

林純薬工業製のもの (以下、「特級 B」という。)

一級試薬 炭酸カルシウム (3品)

林純薬工業製のもの (以下、「一級 A」という。)

富士フィルム和光純薬製のもの (以下、「一級 B」という。)

ナカライテスク製のもの (以下、「一級 C」という。)

沈降性炭酸カルシウム (3品)

沈降炭酸カルシウム 日本薬局方 (小堺製薬) (以下、「沈降 A」という。)

沈降性炭酸カルシウム 食品添加物 (内藤商店) (以下、「沈降 B」という。)

炭酸カルシウム 食品添加物用 (富士フィルム和光純薬) (以下、「沈降 C」という。)

図及び表に用いた各試料の英略称を、Table 1 に示す。

Table 1 Samples used in this study.

Name	Abbreviation	Type
Heavy calcium carbonate A	Heavy A	Natural calcium carbonate
Heavy calcium carbonate B	Heavy B	Natural calcium carbonate
Heavy calcium carbonate C	Heavy C	Natural calcium carbonate
Crushed shell A	Shell A	Natural calcium carbonate
Crushed shell B	Shell B	Natural calcium carbonate
Marble	M	Natural calcium carbonate
Limestone	L	Natural calcium carbonate
Special grate reagent A	Sp A	Synthetic calcium carbonate
Special grate reagent B	Sp B	Synthetic calcium carbonate
Extra grate reagent A	Ex A	Synthetic calcium carbonate
Extra grate reagent B	Ex B	Synthetic calcium carbonate
Extra grate reagent C	Ex C	Synthetic calcium carbonate
Precipitated calcium carbonate A	Pr A	Synthetic calcium carbonate
Precipitated calcium carbonate B	Pr B	Synthetic calcium carbonate
Precipitated calcium carbonate C	Pr C	Synthetic calcium carbonate

## 2.2 試薬

濃硝酸 (試薬特級 関東化学)

過酸化水素水 (試薬特級 和光純薬工業)

## 2.3 装置

熱重量示差熱分析装置: TG-8120 (株式会社リガク)

X線回折装置: Ultima IV (株式会社リガク)

走査型電子顕微鏡: JSM-6510LA (日本電子株式会社)

波長分散型蛍光 X 線分析装置: ZSX Primus II (株式会社リガク)

誘導結合プラズマ発光分光分析装置: ICPS-8100 (株式会社島津製作所)

マイクロ波試料前処理装置: ETHOS One (マイルストーンゼネラル株式会社)

## 2.4 測定

### 2.4.1 熱分析

各試料を約 5 mg 精秤し、熱重量示差熱分析装置 (以下、「TG-DTA」という。) にて測定した。測定条件は以下の通りである。

測定温度範囲: 室温~1050 °C 昇温速度: 10 °C/min

基準物質: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化アルミニウム) 測定雰囲気: 大気

### 2.4.2 X線回折分析

各試料について、X線回折装置 (以下、「XRD」という。) 回折角 (2θ) 3~90°の範囲で測定した。

### 2.4.3 走査型電子顕微鏡による粒子形状の観察

各試料について、真空蒸着装置で白金蒸着を行った後、走査型電子顕微鏡 (以下、「SEM」という。) 2000 倍及び 20000 倍の倍率にて粒子を観察した。

### 2.4.4 元素組成の半定量分析

各試料について、波長分散型蛍光 X 線分析 (以下、「XRF」という。) の粉末ブリケット法にて、試料の元素組成の半定量分析を行った。

### 2.4.5 微量元素の定量分析

各試料をテフロン製分解管に 1 g 精秤し、濃硝酸 5 mL 及び過酸化水素水 3 mL 加え、マイクロ波試料前処理装置にて 210 °C 1 時間分解した後、100 mL メスフラスコに移し、メスアップしてメンブレンフィルター (孔径 20 µm) でろ過したものを測定試料とした。マグネシウム、アルミニウム、鉄、ストロンチウム及びリンについて誘導結合プラズマ発光分光分析 (以下、「ICP-OES」という。) の検量線法にて定量分析を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 熱分析

炭酸カルシウムは加熱すると、約 600~800 °C 付近で吸熱反応が起き、酸化カルシウムと二酸化炭素に分解される。炭酸カルシウムは天然物と人造物とで、結晶構造や不純物の種類及び含有量が異なると考えられ、これが加熱時の分解の開始温度及び終了温度に影響を与え、それぞれを識別できる可能性がある<sup>3)</sup>。そこで炭酸カルシウムの天然物及び人造物について熱分析を行った。

各試料の熱分析結果を Fig.1, Fig.2 及び Table 2 に示す。

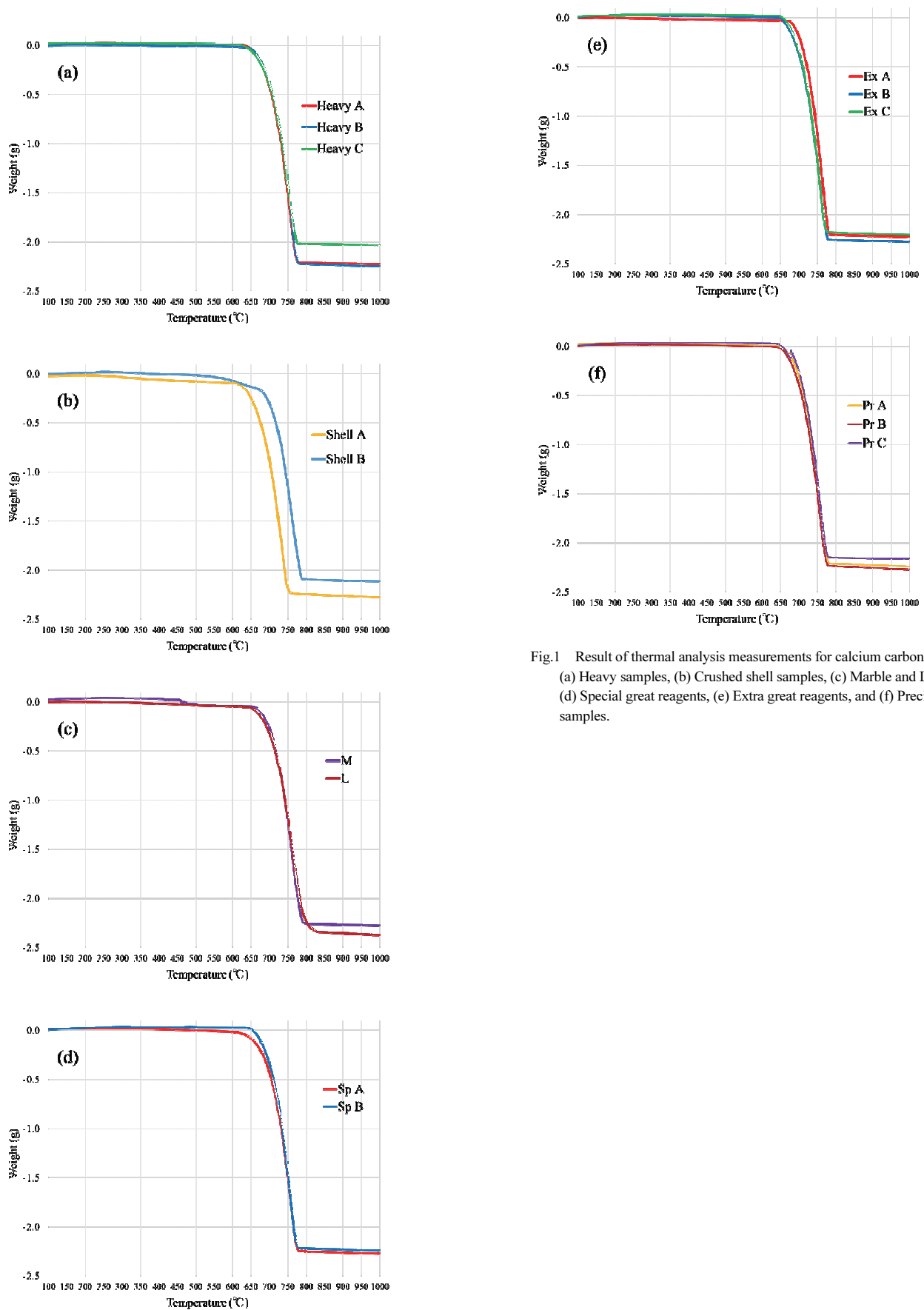


Fig.1 Result of thermal analysis measurements for calcium carbonate samples: (a) Heavy samples, (b) Crushed shell samples, (c) Marble and Lime stone, (d) Special great reagents, (e) Extra great reagents, and (f) Precipitated samples.

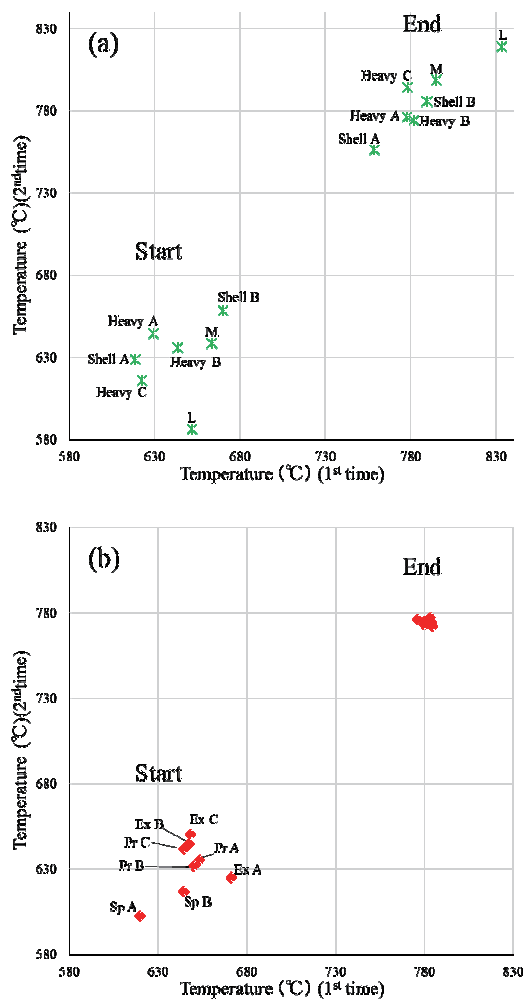


Fig. 2 Comparison of thermal decomposition start and end temperature of first time measurement and second time measurement results: (a) Naturals, (b) Synthetics.

測定は試料ごとに2回ずつ行ったが、Fig.2に示すようにほとんどの試料について熱分解開始温度にばらつきがあり、再現性が低かった。この原因として、測定試料の粒径範囲幅を小さくし、その粒径範囲が同一にできなかったためであると考えられる。しかし、熱分解終了温度は比較的再現性が良く、人造物の熱分解終了温度は772~784°Cであった。一方、天然物については、貝殻A、Bとも熱分解終了温度が異なり、同種の試料において差が認められた。また、大理石及び石灰石は、熱分解終了温度が人造物よりも高く差が見られた。しかし石灰石については、他種の試料と比較して再現性が低かった。これは石灰石を粉碎した際に、粉体を均一化できていなかったことによるものと考えられる。重質炭酸カルシウムの熱分解終了温度は、重質Cの再現性は低かったが、温度範囲は天然物とほぼ一致する結果であった。

以上のことから、炭酸カルシウムの熱分解終了温度については天然物と人造物では差があり、それぞれ異なる結果になると言え

Table 2 Result of thermal analysis measurements for calcium carbonate samples.

Sample	Pyrolysis temperature (°C)		Differential temperature (°C)
	start	end	
Heavy A	629	778	149
Heavy B	643	782	139
Heavy C	623	778	155
Shell A	619	759	140
Shell B	670	790	119
M	664	795	131
L	652	833	181
Sp A	620	784	164
Sp B	644	780	136
Ex A	671	784	113
Ex B	647	781	134
Ex C	648	776	128
Pr A	653	783	130
Pr B	650	780	130
Pr C	645	780	135

(b)second time

Sample	Pyrolysis temperature (°C)		Differential temperature (°C)
	start	end	
Heavy A	645	776	131
Heavy B	636	774	138
Heavy C	616	794	178
Shell A	629	756	127
Shell B	659	786	127
M	639	799	160
L	586	819	233
Sp A	603	772	169
Sp B	617	773	156
Ex A	625	774	149
Ex B	645	775	130
Ex C	650	776	126
Pr A	635	777	142
Pr B	632	773	141
Pr C	642	775	133

る。しかし、同種の試料でも熱分解終了温度に差があることや、天然物は人造物と比べ再現性が低いこと、また微量元素の成分構成などがどのような影響を与えるかが不明瞭であるため、熱分析による天然物と人造物の識別は困難である。

3.2 X線回折分析

炭酸カルシウムの結晶構造は、カルサイト（方解石）、アラゴナイト及びバテライトの3種類がある<sup>4)</sup>。天然・人造ともに最も多く存在するのはカルサイトであり、結晶構造は三斜晶系（六方晶系）である<sup>4)</sup>。アラゴナイトは霰石として天然に存在する他、珊瑚骨格や貝殻にも一部含まれ、斜方（直方）晶系の結晶構造である<sup>4)</sup>。バテライトは準六方晶系であり、天然ではほとんど存在せず、最も不安定であるため特殊な条件下でなければ人造物として生成されてもすぐにカルサイトへ転位する<sup>4)</sup>。例えば天然炭酸カルシウムの場合、原料によってはカルサイト以外にも天然物に

由来するアラゴナイトが含まれている場合があり、X 線回折パターンがカルサイトと異なる可能性があることから、各試料について測定し比較を行った。

各試料の X 線回折測定結果を Fig.3 に示す。

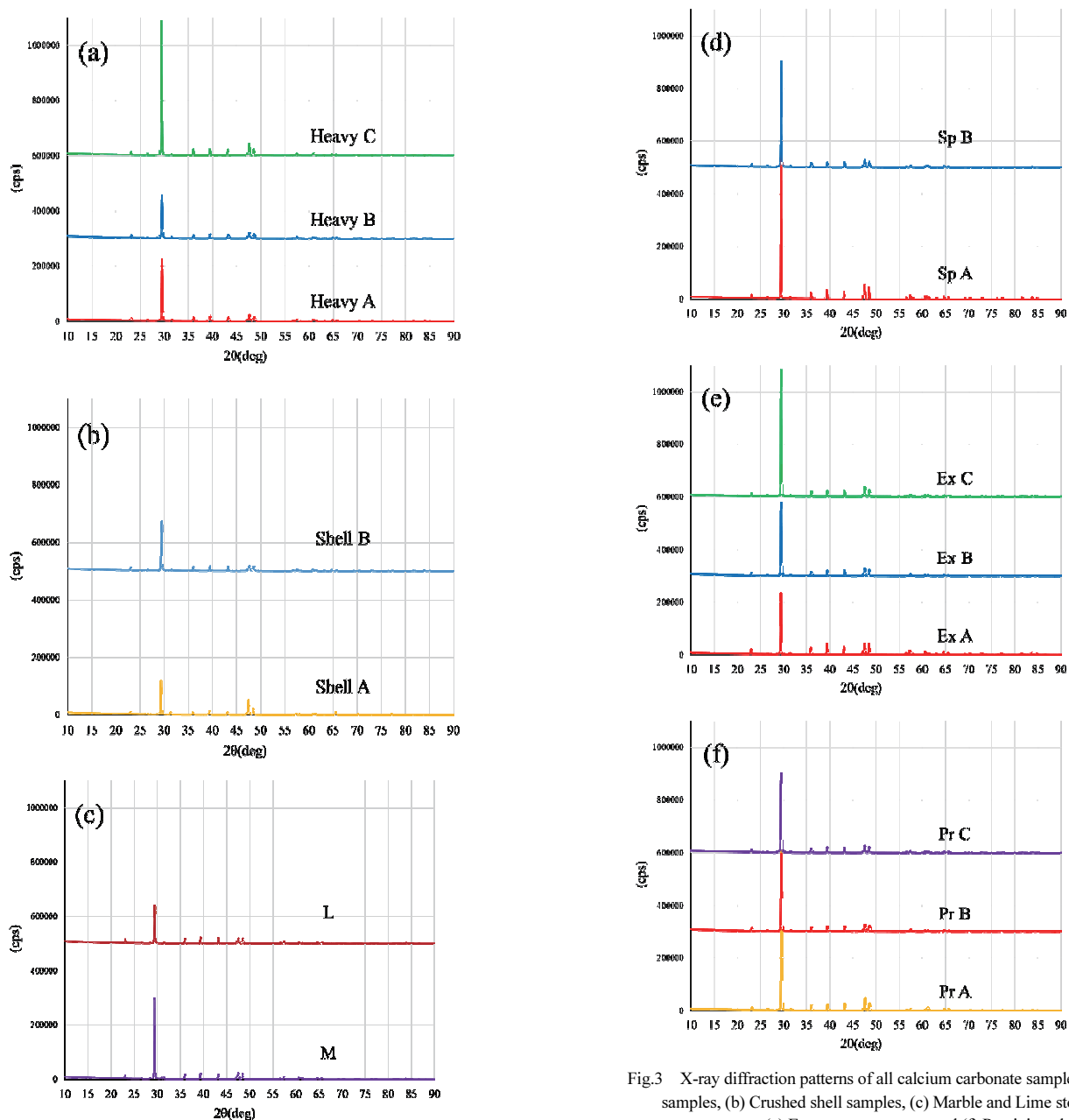


Fig.3 X-ray diffraction patterns of all calcium carbonate samples: (a) Heavy samples, (b) Crushed shell samples, (c) Marble and Lime stone, (d) Special great reagents, (e) Extra great reagents, and (f) Precipitated samples.

全ての試料の X 線回折図において、 $2\theta = 29 - 30^\circ$ ,  $47 - 49^\circ$  等のカルサイトの特徴的な回折線が確認された。いずれの試料の回折線もカルサイトによるもののみが確認され、アラゴナイトによるものは確認されないため、アラゴナイトの存在の有無による X 線

回折分析での天然物と人造物の識別は困難である。

### 3.3 SEM による粒子形状の観察

各試料の SEM による観察結果を Photo 1~28 に示す。

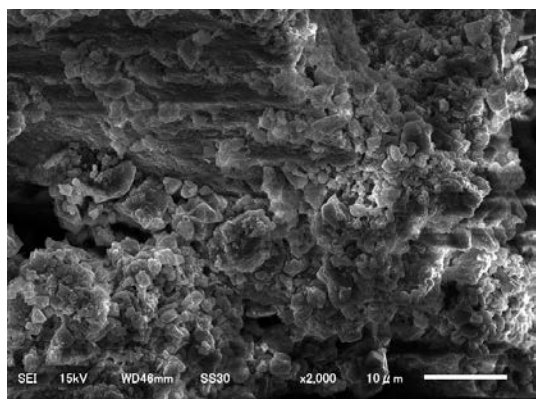


Photo 9 L (×2000)

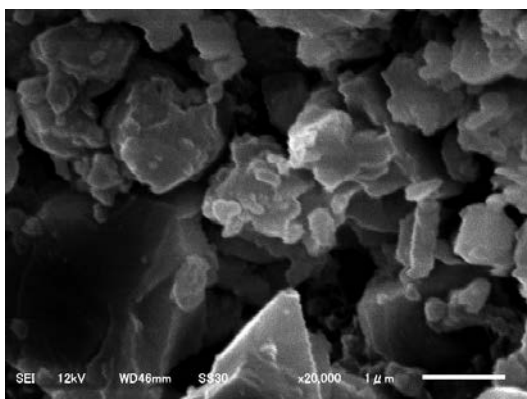


Photo 10 L (×20000)

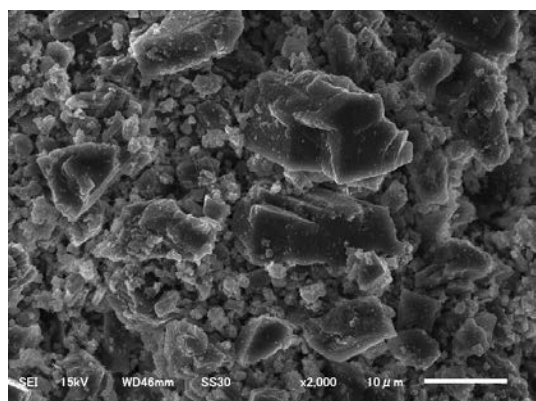


Photo 11 Ex A (×2000)

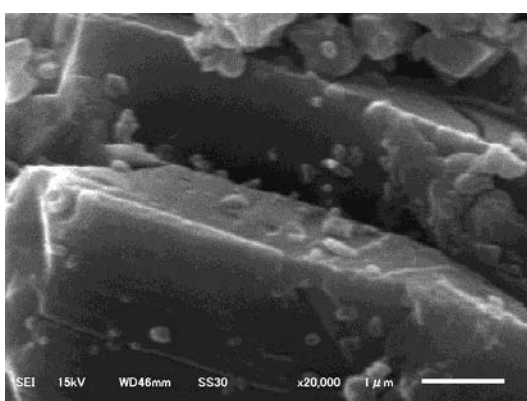


Photo 12 Ex A (×20000)

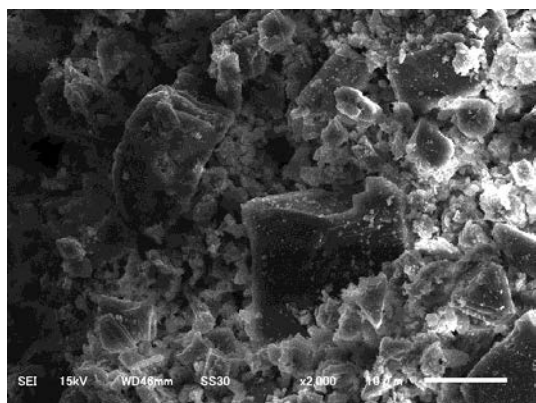


Photo 13 Ex B (×2000)

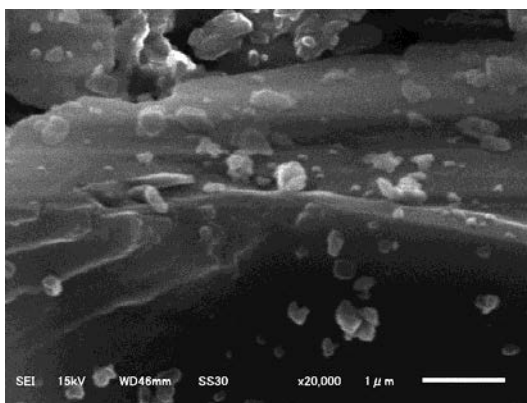


Photo 14 Ex B (×20000)

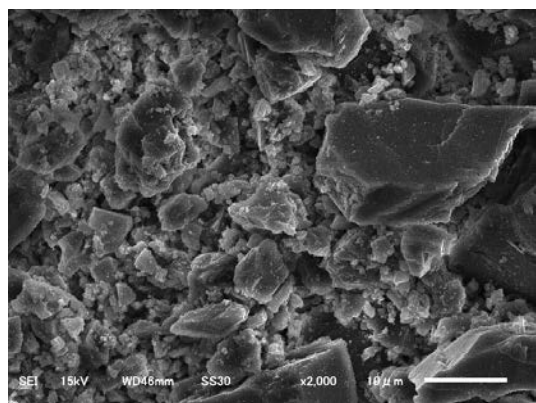


Photo 15 Ex C (×2000)

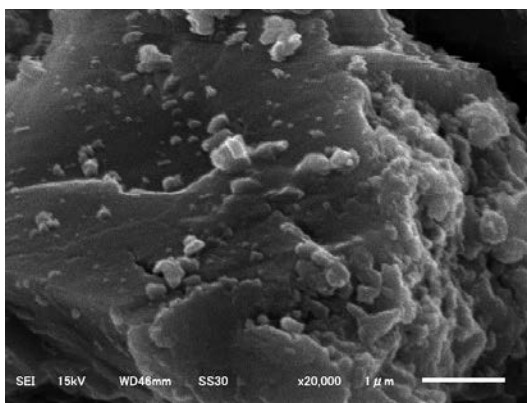


Photo 16 Ex C (×20000)

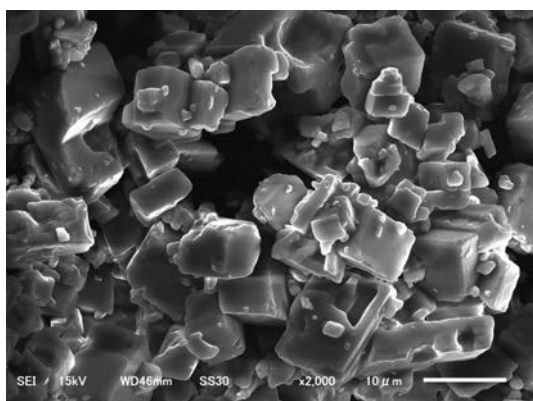


Photo 1 Sp A (×2000)

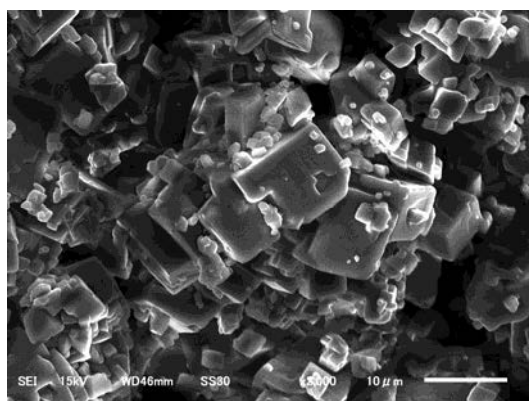


Photo 2 Sp A (×2000)

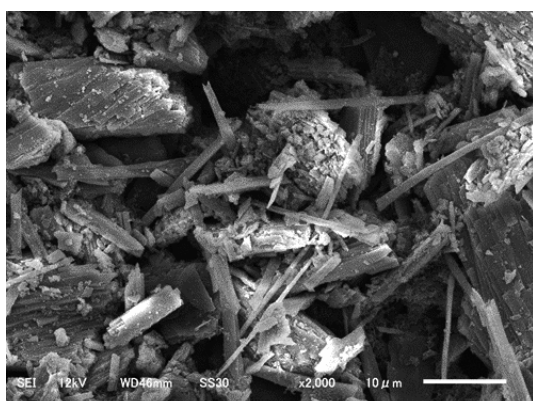


Photo 3 Shell A (×2000)

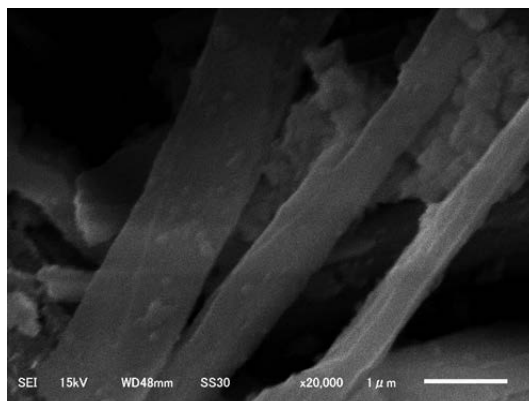


Photo 4 Shell A (×20000)

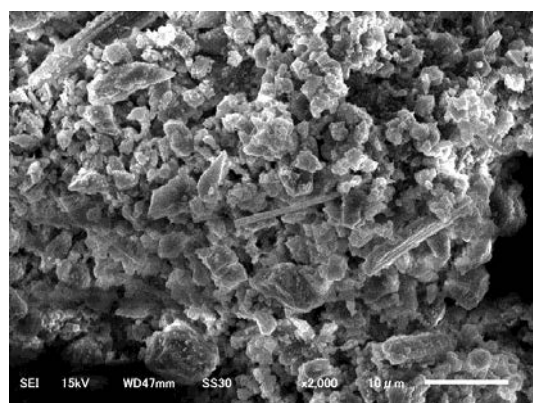


Photo 5 Shell B (×2000)

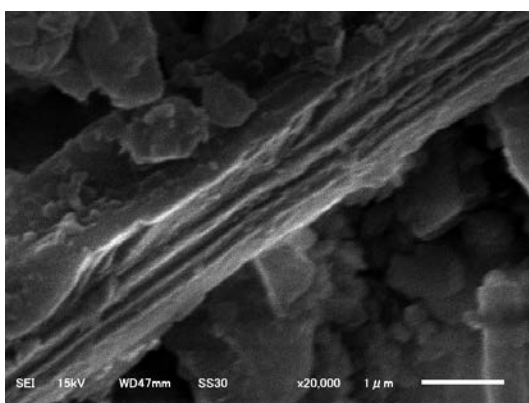


Photo 6 Shell B (×20000)

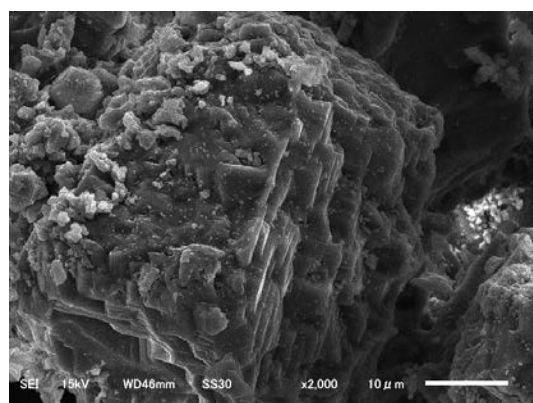


Photo 7 M (×2000)

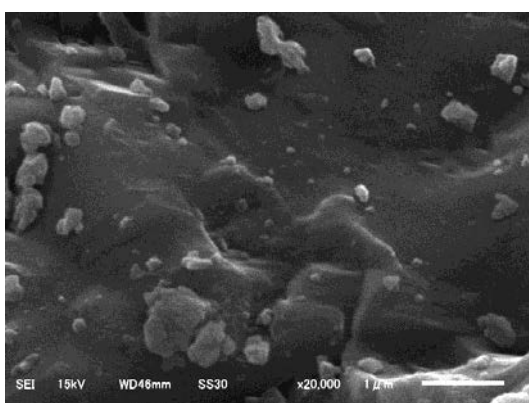


Photo 8 M (×20000)



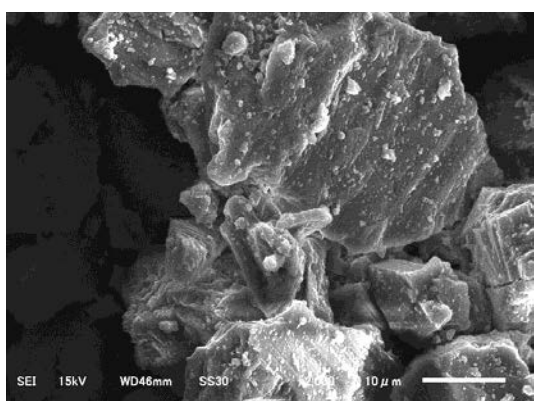


Photo 17 Pr A (×2000)

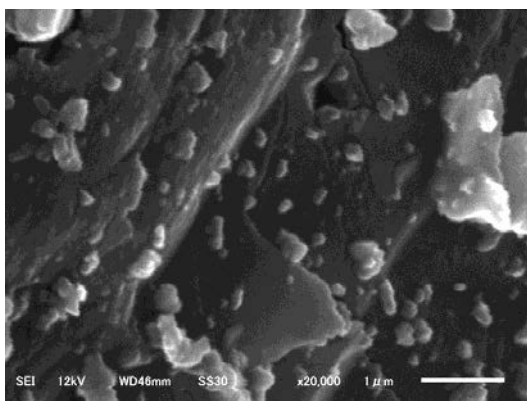


Photo 18 Pr A (×20000)



Photo 19 Pr B (×2000)

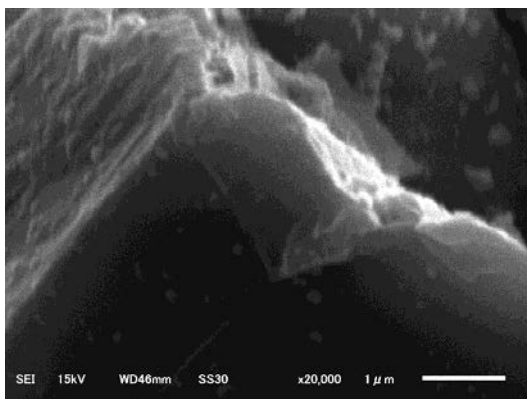


Photo 20 Pr B (×20000)

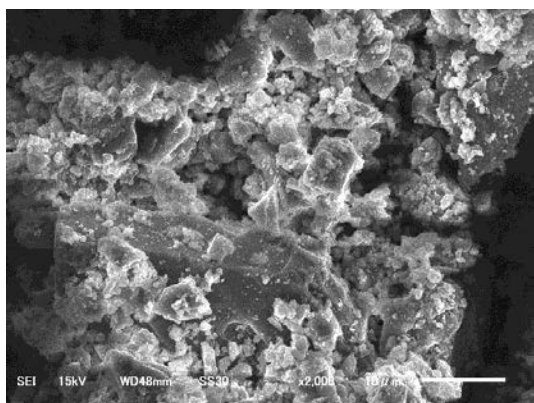


Photo 21 Pr C (×2000)

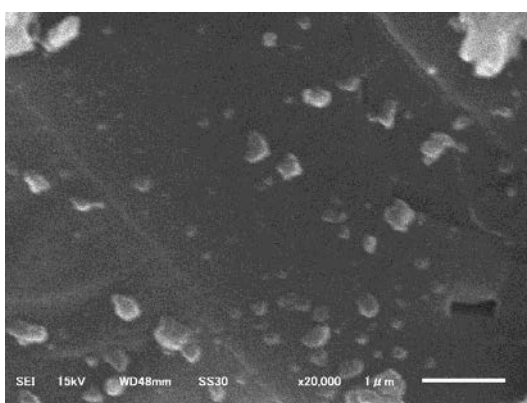


Photo 22 Pr C (×20000)

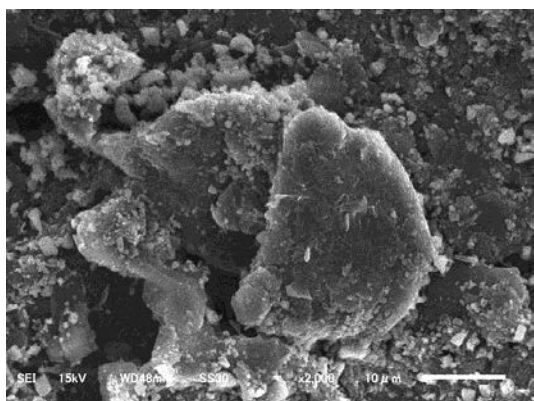


Photo 23 Heavy A (×2000)

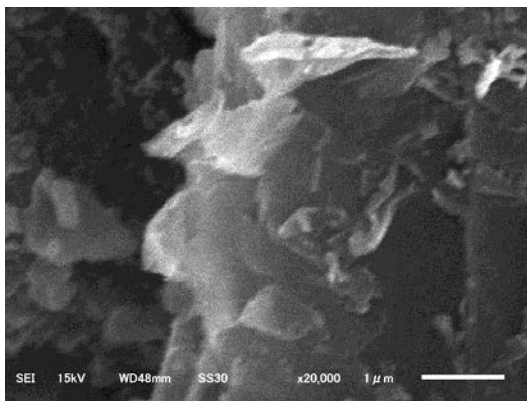


Photo 24 Heavy A (×20000)



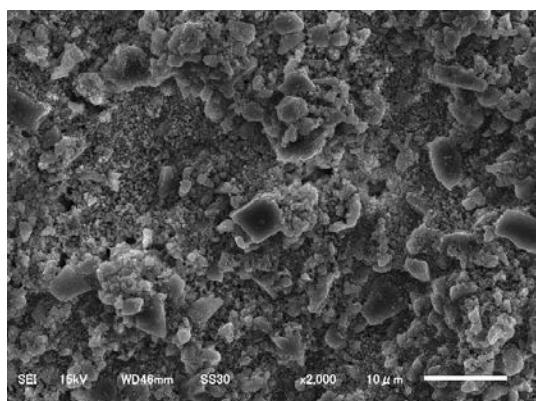


Photo 25 Heavy B (×2000)

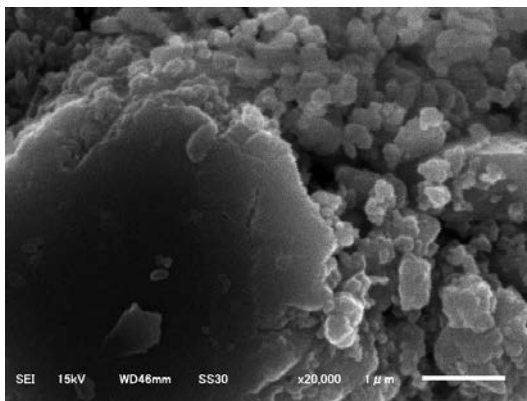


Photo 26 Heavy B (×20000)

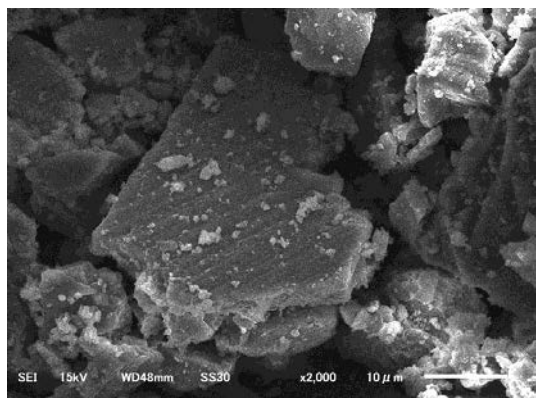


Photo 27 Heavy C (×2000)

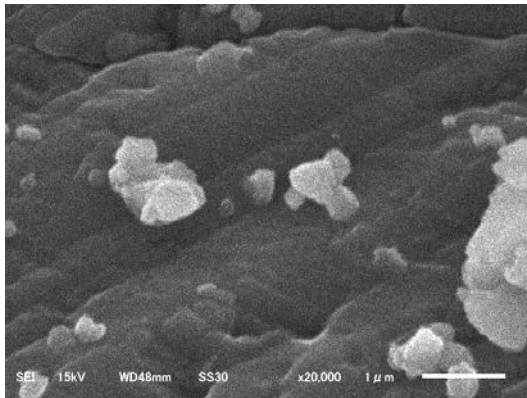


Photo 28 Heavy C (×20000)

特級試薬 (Photo 1, 2) では、ブロックのような六面体粒子が観察された。これは高純度で製造可能な可溶性塩反応によって合成されたため、特徴的なブロック状の粒子ができたものと考えられる<sup>2)</sup>。貝殻粉砕物 (Photo 3~6) では、針状の粒子が観察された。貝殻の断面組織は針状組織で構成されているため、これはその断片が観察されたものと考えられる<sup>3)</sup>。

以上のことから、粒子形状の観察によって特級試薬と貝殻粉砕物は、SEM による粒子形状の観察により、他種の炭酸カルシウムと識別可能と言える。他種の試料については、確実に識別できると言い難いが、以下の特徴が観察された。

大理石 (Photo 7, 8) 及び石灰石 (Photo 9, 10) の粉砕物は、5  $\mu\text{m}$  未満の不定形な微細粒子が多く観察された。特に大理石は、30  $\mu\text{m}$  以上の大きな粒子は破碎断面が層状となっているものが多かった。また、粒子の表面は凹凸が多く観察された。

一級試薬 (Photo 11~16) 及び沈降性炭酸カルシウム (Photo 17~22) は、主に 10  $\mu\text{m}$  未満の不定形な微細粒子が観察されたが、10  $\mu\text{m}$  以上の大きな粒子のものは鋭利な破碎面及び平滑な表面を持つ粒子であった。

重質炭酸カルシウム (Photo 23~28) についても主に 10  $\mu\text{m}$  未満の不定形な微細粒子が観察されたが、10  $\mu\text{m}$  以上の大きな粒子は比較的丸みがあり、粒子の表面は鱗片のようなものが観察された。

特級試薬及び貝殻粉砕物以外の試料について、観察された粒子のほとんどが不定形な微細粒子であり、特に一級試薬及び沈降性

炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムは識別し難いことから、SEM による粒子形状観察から識別可能なものは、特級試薬及び貝殻粉砕物である。

### 3.4 蛍光 X 線による半定量分析

天然物の炭酸カルシウムは、大理石及び石灰石については地殻中で形成されるため、主成分の炭酸カルシウム以外に不純物として地殻成分 (アルミニウム、鉄等) を含む。貝殻は生物由来であるが、貝殻が形成される際に海水中のカルシウム同族元素 (マグネシウム、ストロンチウム) が一部主成分のカルシウム元素と置換されることが知られている<sup>5), 6)</sup>。人造物はこれらを化学的に処理して炭酸カルシウムを合成することから、地殻成分などはある程度除去されると推察される。このため、天然物と人造物で不純物として含まれる地殻成分由来の微量元素の含有量等が異なることから、XRF による半定量分析を行った。

各試料について、半定量分析の結果を Table 3 及び Fig.4 に示す。

Table 3 Result of elemental analysis for calcium carbonate samples by XRF. Total contents of C, O, and Ca, And contents all elements detected.

sample	C, O,	Content of trace elements (%)												
	Ca(%)	Mg	Sr	Fe	Al	P	Na	S	Si	K	Cl	other	Total	
Heavy A	99.6	0.284	0.024	0.01	0.01	0.002	-	0.003	0.035	0.002	-	-	-	0.369
Heavy B	99.7	0.237	0.015	0.014	0.009	0.003	-	0.003	0.056	0.002	0.004	-	-	0.342
Heavy C	99.7	0.154	0.03	0.013	0.016	0.004	-	0.001	0.082	0.003	-	Y	0.002	0.305
Shell A	99.0	0.145	0.104	0.017	0.034	0.056	0.346	0.135	0.127	0.008	0.006	-	-	0.977
Shell B	97.6	0.406	0.03	0.011	0.361	0.007	0.161	0.021	1.190	0.071	0.005	Ti	0.014	2.277
M	99.5	0.244	0.015	0.159	0.009	0.013	0.004	0.003	0.066	-	-	As	0.003	0.514
L	99.6	0.184	0.016	0.045	0.078	0.018	-	0.005	0.105	0.017	-	-	-	0.468
Sp A	99.9	-	0.014	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	0.015
Sp B	100.0	-	0.005	-	0.001	-	-	0.001	-	-	-	Ba	0.037	0.044
Ex A	99.8	0.169	0.038	-	0.001	0.001	-	0.001	0.038	-	-	-	-	0.248
Ex B	99.8	0.163	0.042	0.006	0.001	0.001	0.005	0.001	0.011	-	-	-	-	0.230
Ex C	99.8	0.155	0.016	0.006	0.004	0.001	-	0.001	0.015	-	-	-	-	0.199
Pr A	99.8	0.127	0.017	0.004	0.003	0.002	0.007	-	0.021	-	-	-	-	0.181
Pr B	99.7	0.165	0.039	0.007	0.002	0.001	-	0.001	0.019	-	0.003	-	-	0.237
Pr C	99.8	0.154	0.052	0.005	0.001	0.001	-	0.001	0.009	-	-	-	-	0.224

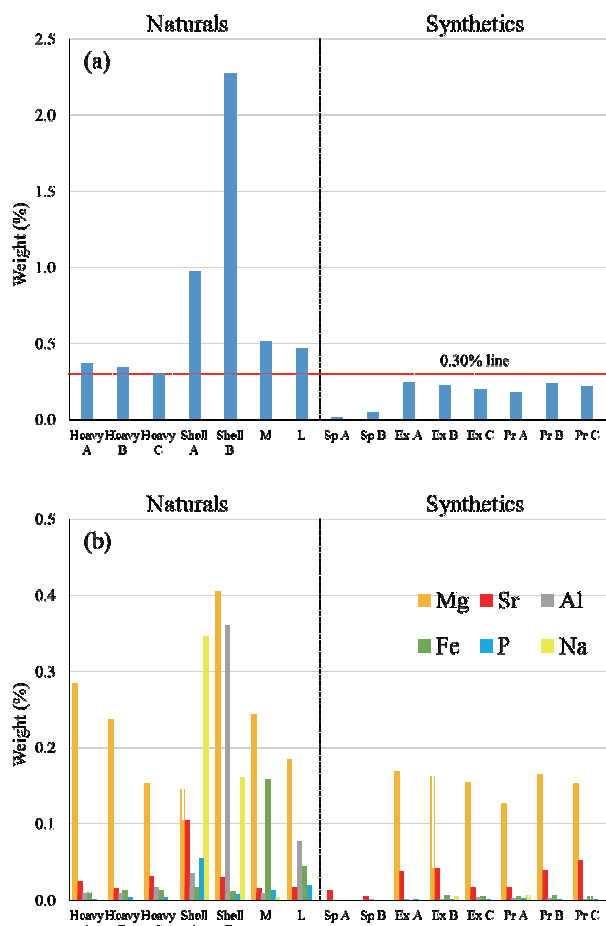


Fig.4 Result of elemental analysis and semi-quantitative analysis for calcium carbonate samples by XRF: (a) Total contents of all elements, (b) Contents of Mg, Al, Fe, Sr, P, and Na.

各試料に不純物として含まれる微量元素の合計含有量は、天然物の方が人造物よりも多い傾向を示した。天然物で微量元素含有量が最も少ないものは重質Cの0.30%である。人造物の微量元素含有量はすべてこれより少ない含有量であり、特に特級試薬については顕著であった。また、特級試薬以外はすべてマグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄及びリンを含み、天然物の方が人造物よりもこれらの元素の含有量が多い傾向であった。また、貝殻粉砕物はナトリウムを多く含有していた。

以上のことから、今回測定した試料の範囲内では、XRFによる微量元素の半定量分析から炭酸カルシウムの天然物と人造物は識別可能であると考えられる。しかし、重質Cと一級Aの差は0.05%で僅かであり、微量元素の含有量のみからは確実な識別方法の根拠として乏しい。よって、XRFの結果から天然物と人造物で含有量が異なると考えらる前述の5元素について、ICP-OESを用いてより正確な定量分析を行い、天然物と人造物との差異を確認した。

### 3.5 誘導結合プラズマ発光分光分析による微量元素の定量分析

前述 3.4 の結果から、各試料についてマグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄及びリンの含有量を ICP-OES にて測定した。

マグネシウム及びストロンチウムの定量結果を Fig.5 に示す。

特級試薬はマグネシウムの含有量が顕著に少ない傾向を示した。その他の試料について、マグネシウムは、天然物の方が人造物よりも含有量が多い傾向であったが、重質C及び貝殻Aなどは含有量が人造物と同じ程度であった。ストロンチウムの含有量については、天然物及び人造物にかかわらず、試料ごとに含有量のばらつきが大きかった。このことから、マグネシウムの含有量から特級試薬の識別は可能であると考えられるが、その他の試料について天然・人造の識別することは困難である。また、ストロンチウムの含有量からは、天然・人造の識別は困難であった。

アルミニウム及び鉄の定量結果を Fig.6 に示す。

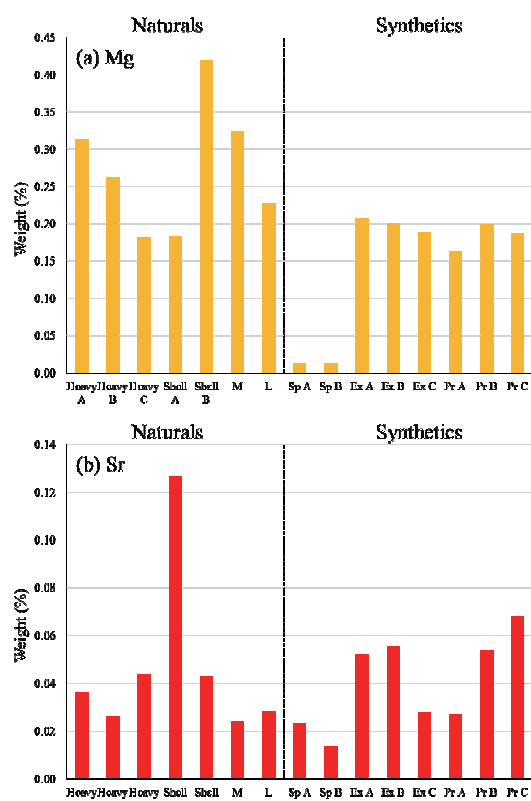


Fig.5 Quantitative analysis results of trace elements contained in calcium carbonate samples by ICP-OES: (a) Mg, (b) Sr.

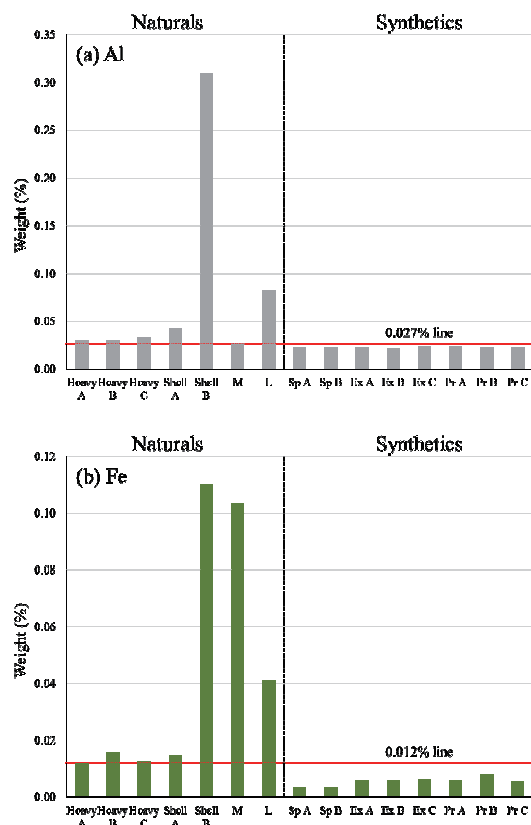


Fig.6 Quantitative analysis results of trace elements contained in calcium carbonate samples by ICP-OES: (a) Al, (b) Fe.

これらの含有量は、天然物の方が人造物より多い傾向を示した。このことから、試料中のアルミニウム及び鉄の含有量は、天然物と人造物を識別するためのパラメーターとして利用できると考えられる。

リンの定量結果を Fig.7 に示す。

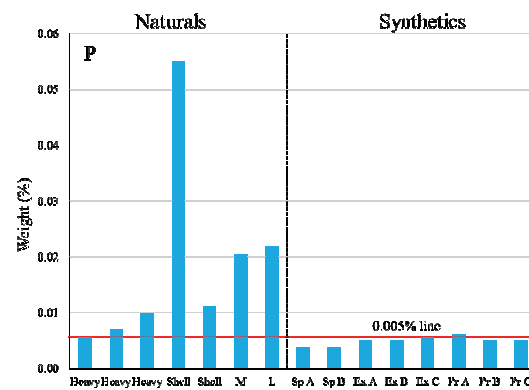


Fig.7 Quantitative analysis results of P contained in calcium carbonate samples by ICP-OES.

リンの含有量は、全体的には天然物の方が人造物より多い傾向であったが、沈降 A のみ天然物で最小値を示す重質 A の 0.005 % を上回っていた。リンの含有量から天然物と人造物について、いずれの試料も識別可能とまでは言えないものの、天然物の最小値の 2 倍以上含有している貝殻や大理石、石灰石の識別には有効と考えられるため参考のパラメーターとして利用できると考えられる。

アルミニウムや鉄などが天然・人造物間でこのような差が見られた理由については、炭酸ガス法による炭酸カルシウムの製造工程において、生石灰は水に溶解するが、酸化アルミニウムや酸化鉄などは不溶であるため、不溶物としてこれらがある程度除去されているものと推察される。

以上のことから、今回測定した試料の範囲内では、アルミニウム及び鉄の含有量から、炭酸カルシウムの天然物と人造物の識別に有効である可能性があり、リンの含有量についても一部の試料に対して識別に有効であると考えられる。

### 3.6 炭酸カルシウムの天然及び人造の識別についての考察

上記の結果から、炭酸カルシウムの天然・人造の識別について、SEM での粒子形状の観察では特級試薬及び貝殻粉砕物については識別可能であると考えられる。また、XRF による半定量分析から求める不純物として試料に存在する全微量元素含有量の差及び ICP-OES によるアルミニウム及び鉄等の定量分析から求めるそれぞれの元素含有量の差から、天然物及び人造物の識別が可能と考えられる。したがって、炭酸カルシウムの天然・人造を識別する上で、有用であると考えられる分析方法の流れは次のように考える。まず、SEM により粒子形状を観察し、可溶性塩反応にて合成したと考えられる炭酸カルシウム（特級試薬）及び貝殻粉砕物とを識別する。次に XRF にて、半定量分析を行い、不純物として含まれる微量元素の種類と含有量の合計を求め、試料がどの程度不

純物を含むのかを確認してから、ICP-OESにてアルミニウム、鉄、及びリンについて測定し、測定した含有量がいずれも一定の境界値より低いと認められるものについては、人造物と識別することができる可能性がある。以上の流れを Fig.8 に示す。このように複数の分析を行い、総合的に判断することで、天然の炭酸カルシウムと人造の炭酸カルシウムを識別できる可能性がある。しかし、今回の実験で用いた試料数は限られており、特に定量分析にて信頼できる精度で識別するための境界値を求めるには、今後さらなる分析データの蓄積が必要である。

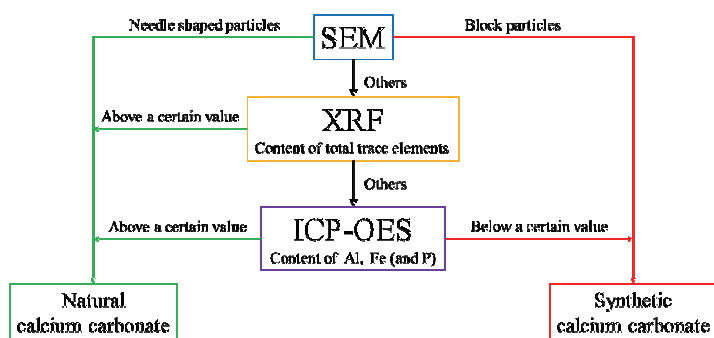


Fig.8 Flowchart of analysis for calcium carbonate samples.

## 4. 要 約

炭酸カルシウムの天然物と人造物の識別のために、熱分析、X線回折測定、SEMによる粒子形状の観察、XRFによる微量元素の半定量分析及びICP-OESによる微量元素の定量を行った。

熱分析及びX線回折測定からは、両者の傾向に差異は認められなかった。粒子形状の観察からは、特級試薬及び貝殻粉砕物については識別が可能であった。試料に含まれる全微量元素のXRFによる半定量分析の結果は、天然物の方が人造物より含有量が多い傾向を示した。ICP-OESによる微量元素の定量では、アルミニウム及び鉄は天然物の方が人造物より含有量が多い傾向を示した。またリンについても貝殻粉砕物や大理石、石灰石は人造物より含有量が明らかに多い傾向を示した。

したがって、SEMによる粒子形状の観察、XRFによる微量元素の簡易定量及びICP-OESによる微量元素の定量の複数の分析結果から総合的に判断することで、炭酸カルシウムの天然物と人造物を識別できる可能性が高いと考えられるが、信頼できる精度で識別するにはこれらの分析データの蓄積が必要である。

## 文 献

- 1) 白石工業株式会社ホームページ：“Dr. タンカル豆知識” <http://www.shiraishi.co.jp/kogyo/tancal/index.html>
- 2) 伊永孝：“炭酸カルシウムの製造技術の変遷と応用”，*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **9**, 346-352(2002),
- 3) 北海道共同石灰株式会社：“廃棄物であるホタテ貝殻を原料とする高品位軽質炭酸カルシウムの製造方法の工業化”，平成14年度循環型社会構築推進技術実用化開発事業 補助事業結果報告書(2003)
- 4) 今泉晴貴：“炭酸カルシウムを出発原料とした材料開発に関する基礎研究”，東北大学大学院環境科学研究科(2011)
- 5) 吉村寿紘，谷水雅治：“炭酸カルシウムのCa, Mg安定同位体分別”，*地球科学* **46**, 33-49(2012)
- 6) 政木清孝，磯村尚子，山本広美：“海洋生物生成する炭酸カルシウムのX線回折測定”，*沖縄工業高等専門学校紀要*第9号，1-12(2015)