

Y. H. Kuntz

Translated by

MARUBENI CORPORATION
COAL DEPARTMENT

Application to Petrographic Analysis on Coal by Dr. Miyazu, NKK

The petrographic analysis on coal has become more popular among coke manufacturing industry. While the preparation of JIS draft for its technique has been almost completed, one of the major problems during the work was the insufficiency of the reliability of its analytical method. Partly because the method was a kind of perceptive experiment, statistical analyses for the results of various interlaboratory experiments, which include those held by the Japan National Committee for ISO/TC 27 and by the International Committee for Coal Petrography, have shown poor repeatability and reproducibility, within same laboratory and between different laboratories respectively; the coefficients of variation ($\sigma/\bar{x} \times 100$) reached over 60% with some samples.

The following is a general outline of the study on an error caused by sampling.

Assumption 1.

Finely pulverized coal particles are separated into particles of reactive matter group (R) and those of inactive matter group (I).

In this case, each of separated particles R and I exists in compliance with the binominal distribution.

Assumption 2.

Existence ratio of particle (R)	$P = 0.80$
Existence ratio of particle (I)	$1-P = 0.20$
Mean density of coal particles	$d = 1.35$
Mean diameter of coal particles	$D = 0.5 \text{ mm}$

1) Estimation of the theoretical number of particles existing in a line on the surface of the formed sample block

The 3-gram of coal samples and 2-gram of resin are usually mixed to press, and the volumetric ratio of coal particles (r) is calculated from;

$$\text{Coal : } 3\text{g}/1.35 = 2.222\text{ml}$$

$$\text{Resin : } 2\text{g}/1.20 = 1.666\text{ml}$$

$$r = 2.222/(2.222 + 1.666) = 0.571$$

Consequently, the number of coal particles (n) contained in the polished surface (0.5mm in depth) of 28-mm ϕ block can be obtained from the following equation, assuming that the mean diameter of coal particles (20~100mesh) is 0.5mm.

$$n = \frac{\text{surface area of the polished surface} \times 0.5\text{mm} \times 0.571}{\text{the mean volume of coal particles/particle}} \quad \text{---- (1)}$$

$$= \frac{14 \times 14 \times 3.14 \times 0.5 \times 0.571}{\left(\frac{0.5}{2}\right)^3 \times 3.14 \times \frac{4}{3}} = 2700$$

This shows that only a limited number of particles exists on the surface of a block.

2) Precision of the estimation of reactive particle numbers

When estimating the existence ratio of reactive particle (P) in coal at a probability of 95%;

$$\beta = 1.96 \sigma_s \geq 1.96 \sqrt{\frac{P(1-P)}{n}} \quad \text{----- (2)}$$

Where σ_s : repeatability shown as standard deviation

β : confidence interval (prob. of 0.95)

Thus, the number of particles required for analysis can be calculated from;

$$n \geq \frac{P(1-P)}{\sigma_s^2} \text{----- (3)}$$

By substituting 0.80 for "P" in equation (3), we obtain

$$\sigma_s^2 \geq \frac{0.80(1-0.80)}{n} \text{----- (4)}$$

In case that all particles in the polished surface are measured indeed, the σ_s value can be obtained from substituting 2700 for "n" in equation (4),

$$\sigma_s = 0.00769 \rightarrow 0.77\%$$

Since only about 300 points are usually measured in a practical experiment, the resulting σ_s value is as follows;

$$\sigma_s = 0.0231 \rightarrow 2.31\%$$

This means that our experimental values for these reactive particles may vary in the range of $\pm 1.96 \sigma_s$ ($\pm 4.52\%$), even if we do not find any mistake in our determination of petrographic analysis.

Furthermore, even if 1000 points is utilized in accordance with ASTM: D2799-69T, the precision of estimation may not be improved so much, since the calculated σ_s value of 1.26 gives the difference of $\pm 1.96 \sigma_s$ ($\pm 2.48\%$). Though this is an important factor in reliability of petrographic analysis, we may have to put up with a poorer precisions of maceral analysis than those of conventional proximate analysis.

These unpreciseness is fundamentally caused by limited number of a sample particle on the surface of test block.



石炭の組織分析の精度

—昭和48年4月19日講演—

日本鋼管株式会社 福山 辰夫・宮津 陸
寺田 幸夫

1. まえがき

近年、日本の鉄鋼各社では石炭の組織学的な研究が活発に行なわれるようになり、次のような用途に広く応用されるようになった。

- a) 原料炭開発時における意志決定¹⁾ (単味炭の石炭化度の推定, コークス化性の予測など)
- b) 長期需給計画の決定 (配合炭の石炭化度, コークス化性の推定)
- c) 入船時の品質変動の検計²⁾ (混合部屑の配合比の推定, 風化炭のチェックなど)
- d) 各種の配合管理における寄与

しかし、まだ日常の配合管理に利用されるまでには至っていない。その理由はいろいろあるが、その1つは測定精度が必ずしも十分ではなく、組織分析の信頼性に問題があることであろう。この問題について筆者らが検討した結果を以下に報告する。

なお所内、所間精度を推定するために、ISO TC/27 国内委員会, W/G II 組織分析分科会主催の協同実験ならびに ICCP 主催の国際協同実験結果を解析したの³⁾で、その結果の概略もあわせて報告する。

2. フィルターの波長と倍率に関する検討

2.1 平均反射率について

2.1.1 実験計画

顕微鏡の倍率とフィルターを変えたときのカタヨリと精度を調査するために、Table 1 の因子と水準を選び、4元配置でくり返し2回の実験をランダムに行なった。試料は石炭化度の順に平均反射率で1.8から0.8までの間で、アメリカ2種類、カナダ1種類、オーストラリア2種類、日本1種類の計6種類の石炭を選んだ。なお、因子D「測定方向」の意味は、成型した試料の同一表面について上部から下部へと下部から上部への2方向について測定を行なったものである。

Table 1 Factors and levels of the experiment

Factors	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	Level 6
A Sample	Beatrice	Smoky River	South Bulli	Pitston	Moura	Yubari
B Filler (nm)	525	546	—	—	—	—
C Magnification	×250	×600	—	—	—	—
D Direction of measurement	Upper→bottom	Bottom→upper	—	—	—	—

(duplicate determination)

2.1.2 実験結果と解析

Table 2 に測定結果を示す。得られた96個のデータを解析し、分散分析結果を Table 3 に、有意になつた因子の効果を Fig. 1 に示す。また試料ごとに分散分析を行ない、所内精度と許容差を算出した結果を Table 4 に示す。同一試料からの情報量を多くするた⁴⁾めに測定方向も因子に入れて解析した結果、所内精度および許容差は同一方向のときと大差はない。したがって同一試料で2回くり返し測定を行なうときには方向を変えて測定する方が望ましいと考えられる。また解析結果で有意とはならなかったが、フィルターと倍率の交互作用を各試料についてプロットした結果を Fig. 2 に示す。フィルターと倍率の組合せによりフィルター⁵⁾の525nmと546nmを比較すると各倍率とも525nmの方が0.088から0.014程度高く⁶⁾でる傾向がある。反射率の測定のように真値がなく、定義によって値がきま⁷⁾る場合には判断の基準として SN 比⁸⁾を用いることが望ましい。フィルターと倍率の組合せごとに SN 比 ($\sigma = \sigma_1/\sigma_2$) を算出すると Fig. 3 のようになり、筆者らの使用した Leiz 社 ORTHOLUX POL 顕微鏡の MPV については525nm、600倍の場合に、試料間の判別力が最大になることがわかる。

Table 2 Results of the experiment (mean max. reflectance)
(duplicate determination)

A Sample	B Filter	C Magnification				F ₀	
		D Direction of measurement		D Direction of measurement			
		D ₁	D ₂	D ₁	D ₂		
A ₁ Beatrice	B ₁ (525)	1.78 ₁	1.75 ₂	1.78 ₁	1.75 ₂	1.80 ₁	1.80 ₂
	B ₂ (546)	1.72 ₁	1.67 ₂	1.67 ₁	1.74 ₂	1.71 ₁	1.73 ₂
A ₂ Smoky River	B ₁ (525)	1.60 ₁	1.60 ₂	1.56 ₁	1.59 ₂	1.62 ₁	1.63 ₂
	B ₂ (546)	1.54 ₁	1.55 ₂	1.57 ₁	1.57 ₂	1.59 ₁	1.61 ₂
A ₃ South Bulli	B ₁ (525)	1.30 ₁	1.29 ₂	1.30 ₁	1.28 ₂	1.30 ₁	1.28 ₂
	B ₂ (546)	1.20 ₁	1.21 ₂	1.22 ₁	1.26 ₂	1.26 ₁	1.26 ₂
A ₄ Pitston	B ₁ (525)	1.19 ₁	1.24 ₂	1.25 ₁	1.19 ₂	1.30 ₁	1.26 ₂
	B ₂ (546)	1.12 ₁	1.18 ₂	1.15 ₁	1.21 ₂	1.22 ₁	1.16 ₂
A ₅ Moura	B ₁ (525)	1.05 ₁	0.99 ₂	1.00 ₁	0.99 ₂	0.98 ₁	1.01 ₂
	B ₂ (546)	0.96 ₁	0.94 ₂	0.95 ₁	0.95 ₂	1.00 ₁	0.97 ₂
A ₆ Yubari	B ₁ (525)	0.86 ₁	0.84 ₂	0.85 ₁	0.85 ₂	0.86 ₁	0.86 ₂
	B ₂ (546)	0.79 ₁	0.79 ₂	0.78 ₁	0.80 ₂	0.81 ₁	0.78 ₂

Table 3 Analysis of variance (Mean max. reflectance)

Factors	S × 10 ⁻³	φ	V × 10 ⁻³	F ₀	F ₀
A Sample	10039	5	2007.9	3903.5**	**
B Filter (nm)	61.306	1	61.306	119.15**	**
C Magnification	32.782	1	32.782	63.732**	**
D Direction of measurement	3.015	1	3.015	5.861*	*
A × B	5.030	5	1.006	1.956	
A × C	9.074	5	1.815	3.528**	
B × C	0.938	1	0.938	1.824	
A × D	3.414	5	0.683	1.327	
B × D	1.735	1	1.735	3.372	
C × D	1.473	1	1.473	2.864	
A × B × C	4.152	5	0.830	1.614	
A × B × D	0.933	5	0.187	0.363	
A × C × D	0.548	5	0.548	1.066	
B × C × D	0.221	1	0.221	0.430	
E	27.262	53	0.514		
T	10190.883	95			

$$\phi^2 = 59$$

$$V^2 = 0.482 \times 10^4$$

2-2 組織分析について

2-2-1 実験計画と測定方法

Table 5 の因子と水準を選び、3元配置でくり返し2回の実験をランダムに行なった。試料と倍率は平均反射率と同じ水準とし、測定点数は1mm×1mmの格子状に300点と0.5mm×0.5mmの格子状に1000点の2水準をポイントカウンタ方式で測定した。

2-2-2 実験結果と解析

組織分析の結果を Table 6 に、分散分析結果と算出した所内精度および許容差を Table 7 に示す。分散分析の結果からの倍率が1%の危険率で有意な組織はピトニットグループとイナチニットグループ (フジニットとミクニット) である。測定点数で有意なものはエクジニットグループとイナチニットグループ

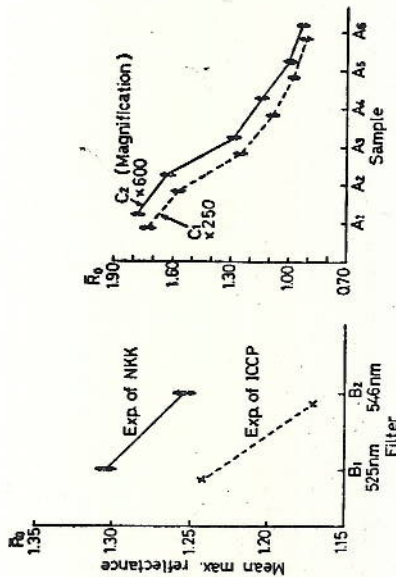


Fig. 1 Effects of filters and magnification for mean max. reflectance

Table 4 Repeatability and tolerances for mean max. reflectance calculated from ANOVA

Factors	A ₁ Beatrice	A ₂ Smoky River	A ₃ South Bulli	A ₄ Pitston	A ₅ Moura	A ₆ Yubari
B Filter (nm)	30.36**	11.00**	23.55**	20.10**	19.35**	84.35**
C Magnification	14.09**	68.74**	8.28*	11.69**		5.58*
D Direction of measurement		11.00**				
B × C			14.33**			
B × D						
C × D						
B × C × D						
Repeatability (σ _r ²)	0.02 ₄	0.01 ₆	0.02 ₄	0.03 ₂	0.01 ₉	0.01 ₁
Tolerance within same lab. (Pr. 95%)	0.061	0.044	0.061	0.089	0.053	0.030
Repeatability and tolerance (direction of measurement is different)						
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
Repeatability $\sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_e^2}$	0.024	0.024	0.024	0.036	0.021	0.012
Tolerance within same lab.	0.067	0.068	0.068	0.099	0.058	0.033
	$2.77\sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_e^2}$					

Table 5 Factors and levels of the experiment (Maceral analysis)

Factors	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5	Level 6
A Sample	Beatrice	Smoky River	South Bulli	Pitston	Moura	Yubari
B Magnification	×250	×600	—	—	—	—
C Count Points	300	1000	—	—	—	—

(duplicate determination)

Table 6 Results of the experiment Maceral Analysis

A Sample	B Magnification	C Count points	Maceral component (duplicate determination)				
			Vitrinite	Exinite	Fusinite	Semi-Fusinite	
A ₁ Beatrice	B ₁ × 250	C ₁ 300	90.4	0	1.3	2.6	3.9
		C ₂ 1000	88.1	0	2.0	5.2	2.9
	B ₂ × 600	C ₁ 300	90.0	0	0.6	2.7	4.0
		C ₂ 1000	87.7	0	2.8	4.5	3.3
A ₂ Smoky River	B ₁ × 250	C ₁ 300	90.6	0	0.6	4.5	2.6
		C ₂ 1000	86.5	0	2.3	6.2	3.3
	B ₂ × 600	C ₁ 300	91.2	0	0.7	2.1	4.3
		C ₂ 1000	89.3	0	1.8	3.7	3.5
A ₃ South Bulli	B ₁ × 250	C ₁ 300	71.6	0	3.4	10.9	10.6
		C ₂ 1000	69.5	0	3.2	15.8	8.0
	B ₂ × 600	C ₁ 300	72.5	0	2.8	10.3	8.0
		C ₂ 1000	74.1	0	3.7	12.6	6.1
A ₄ Pittston	B ₁ × 250	C ₁ 300	71.1	0	4.2	15.4	5.8
		C ₂ 1000	74.6	0	2.6	13.2	6.1
	B ₂ × 600	C ₁ 300	79.7	0	1.9	9.7	5.2
		C ₂ 1000	74.6	0	2.0	14.5	5.4
A ₅ Moura	B ₁ × 250	C ₁ 300	47.8	0	3.5	31.9	12.4
		C ₂ 1000	47.2	0	8.3	29.7	10.5
	B ₂ × 600	C ₁ 300	49.1	0	5.5	32.9	8.2
		C ₂ 1000	49.6	0	8.7	28.9	8.5
A ₆ Yubari	B ₁ × 250	C ₁ 300	59.6	0	2.2	25.0	8.9
		C ₂ 1000	55.8	0	1.6	27.1	11.2
	B ₂ × 600	C ₁ 300	55.1	0	3.5	32.2	4.9
		C ₂ 1000	53.9	0	4.0	31.7	6.1
A ₇ (unlabeled)	B ₁ × 250	C ₁ 300	75.3	7.8	3.6	5.5	4.8
		C ₂ 1000	82.4	6.1	1.9	3.9	2.6
	B ₂ × 600	C ₁ 300	77.9	5.9	3.1	3.2	6.8
		C ₂ 1000	74.5	5.7	3.7	6.3	6.7
A ₈ (unlabeled)	B ₁ × 250	C ₁ 300	83.0	5.8	1.9	3.2	2.9
		C ₂ 1000	78.5	4.5	2.6	6.8	4.5
	B ₂ × 600	C ₁ 300	78.9	5.0	2.0	6.4	4.6
		C ₂ 1000	76.0	7.4	3.2	7.8	2.6
A ₉ (unlabeled)	B ₁ × 250	C ₁ 300	66.2	2.2	4.2	16.1	7.7
		C ₂ 1000	69.7	2.5	5.0	11.8	7.5
	B ₂ × 600	C ₁ 300	63.8	4.1	4.4	18.5	5.6
		C ₂ 1000	64.5	3.6	4.7	9.6	4.3
A ₁₀ (unlabeled)	B ₁ × 250	C ₁ 300	74.2	6.1	1.0	9.6	5.5
		C ₂ 1000	68.6	4.7	4.7	14.2	4.1
	B ₂ × 600	C ₁ 300	68.7	2.9	3.8	17.3	3.8
		C ₂ 1000	67.9	3.4	3.9	17.5	3.7
A ₁₁ (unlabeled)	B ₁ × 250	C ₁ 300	92.5	3.2	0	1.3	0
		C ₂ 1000	94.5	1.9	0	0.6	0
	B ₂ × 600	C ₁ 300	92.7	3.7	0	0.3	0.3
		C ₂ 1000	93.2	2.7	0	0.6	0.5
A ₁₂ (unlabeled)	B ₁ × 250	C ₁ 300	91.2	5.2	0	0.6	0
		C ₂ 1000	92.5	4.2	0	0.3	0
	B ₂ × 600	C ₁ 300	94.4	2.3	0	0.3	0
		C ₂ 1000	94.1	2.5	0	0.4	0

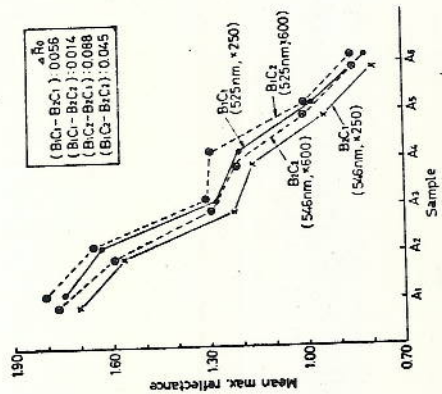


Fig. 2 Relation between filters and magnifications for mean max. reflectance

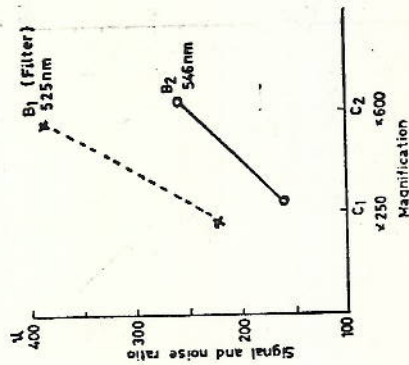


Fig. 3 Signal and noise ratio of mean max. reflectance

Table 7 Repeatability and tolerances for maceral analysis calculated from ANOVA

Factors	(duplicate determination)			
	Vitrinite group	Exinite group	Fusinite group	Incrinite group
A Sample	**	**	**	**
B Magnification	19.25**	11.98**	28.86**	9.36**
C Count points			10.56**	
A × B			9.10**	
A × C		5.28*		
B × C		8.17**		
A × B × C	2.14	0.80	1.18	2.17
Repeatability (σ _r)	5.93	2.22	3.27	6.01
Tolerance within same lab. (Pr. 95%)			2.72	7.34
* In-group = Fu + SF + Mc				

Table 8 Signal and noise ratio of maceral analysis

Maceral group	$\sigma_r^2 = \frac{V_A - V_E}{r}$		$\sigma_r^2 = \frac{\sigma_r^2}{\sigma_s^2}$	
	σ_r^2	$\sigma_s^2 = V_E$		
B ₁ C ₁ (× 300)	Vt-group	273.789	6.393	42.824
	Ex- "	6.371	0.778	8.186
	In- "	283.463	4.552	62.276
B ₁ C ₂ (× 1000)	Vt- "	257.049	1.700	151.205
	Ex- "	1.723	0.215	8.015
	In- "	229.352	10.338	22.186
B ₂ C ₁ (× 600)	Vt- "	153.739	8.067	19.060
	Ex- "	1.472	0.775	1.899
	In- "	165.704	10.501	15.780
B ₂ C ₂ (× 1000)	Vt- "	209.383	3.350	62.500
	Ex- "	3.547	1.008	3.517
	In- "	201.560	2.422	83.200

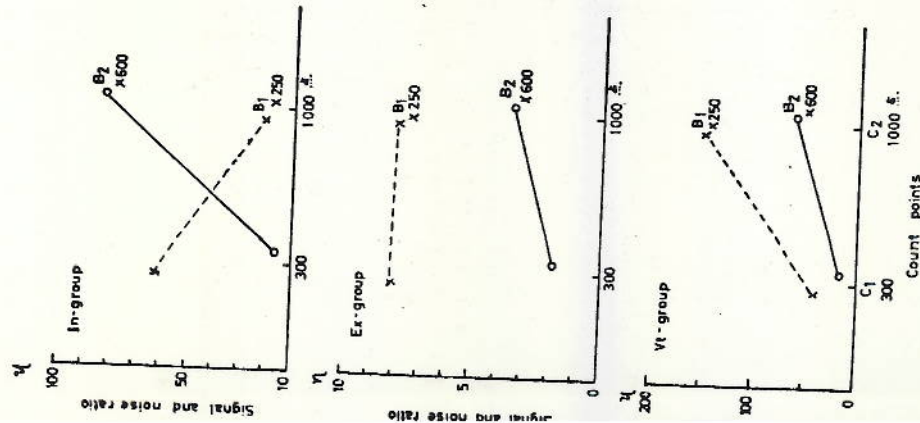


Fig. 4 Signal and noise ratio of maceral analysis

プのミクロナットである。測定精度はイナナーチグループが $\sigma_M = 2.65\%$ とやや高いが他の組織成分の成分ごとの判別力を見るために倍率と測定点組合せごとに SN 比を算出した結果を Table 8 の Fig. 4 に示す。

これらの結果から一般に測定点数と倍率間には交互があり、はっきりした傾向がつかめなかったが、自分の判別は 250 倍が望ましく、測定点数は多い信頼性が高いと思われる。

3 鉱物質の算出について
 質は ASTM : D.2799-69T に準じ Parr の式

から算出し、重量ベースを容積ベースに変換するために、密度 2.5 g/cm^3 で割った値で表示されることが多い。しかし、最新の ASTM : D.2799-72 によれば従来鉱物質の密度だけ規定してあったものが、鉱物質の密度を 2.8 g/cm^3 、有機質 (石炭) の密度を 1.35 と規定している。したがって新しい方式では次式のようになる。

$$MM(\text{vol. \%}) = \frac{1.35 m. m. / 100}{(2.8 - 1.45 m. m. / 100)} \times 100$$

ここで $m. m. = 1.05 \text{ Ash} + 0.55 \text{ T.S. (Parr の式)}$
 筆者らは簡易的に灰分 (無水ベース) の $1/2$ で鉱物質を表示しているが、新しい鉱物質の表示との相関を調べると、高度に有意であり ($r = 0.992^{**}$)、回帰式は次のとおりである。

$$MM(\text{vol. \%}) = 1.153 X_1 - 0.0503$$

ここで $X_1 = \text{Ash} / 2$
 ここで $X_2 = \text{Parr}$ の式から算出した値の換算は次のとおりである。

$$MM(\text{vol. \%}) = 1.34 X_2 - 0.2643$$

ここで $X_2 = \text{Parr}$ の式から算出した値の換算は次のとおりである。

3. 国内協同実験 (ISO/TC-27 石炭コーク

ス委員会 WG II 分科会主催) 一昭和48年
 9月実施

石炭の組織分析と平均反射率について国内各分析所
 のバラツキを検討するために、試料5種類、参加分析
 所数: 10カ所の結果を解析し、所内および所間精度を
 算出し、Table 9 と Fig. 5, 6 に、所内および所間許
 容差を Table 10 に示す。平均反射率の測定に使った
 フィルターは 525 nm である。平均反射率の所内精度
 は $\sigma_M = 0.02$ 以下で、良好であり、平均反射率の変動:

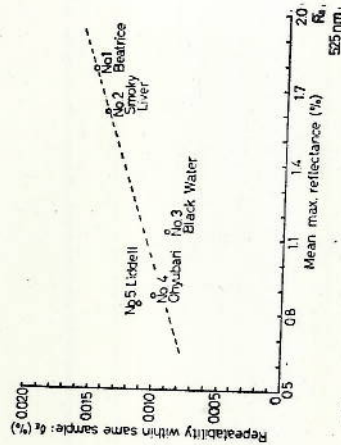


Fig. 5 Relation between Repeatabilities and mean max. reflectances of five samples.

Table 9 Repeatability and reproducibility calculated from the results of the interlaboratory experiment

Sample	Precision	Mean reflectance	Maceral group	
			Vt-group	In-group
No. 1 Beatrice	*Same lab. σ_g	0.015	0.83	0.28
	**Different lab. σ_b	0.052	3.08	0.46
No. 2 Smoky River	*Same lab. σ_g	0.014	1.72	0.10
	**Different lab. σ_b	0.051	3.08	0.10
No. 3 Black Water	*Same lab. σ_g	0.009	2.01	0.59
	**Different lab. σ_b	0.033	5.28	1.06
No. 4 Ohyubari	*Same lab. σ_g	0.010	1.68	1.93
	**Different lab. σ_b	0.032	2.78	1.70
No. 5 Liddell	*Same lab. σ_g	0.011	1.83	0.57
	**Different lab. σ_b	0.022	3.52	1.64

* Repeatability: $\sigma_g = \sqrt{V_g}$
 ** Reproducibility: $\sigma_b = \sqrt{\frac{\sigma_k^2}{n} + \frac{\sigma_k^2}{2}}$

Table 10 Tolerances (Pr. 95%) calculated from the results of interlaboratory experiment

Sample	Tolerance	Mean max. reflectance	Maceral Analysis	
			Vt-group	In-group
No. 1 Beatrice	Same lab.	0.042	2.30	0.76
	Diff. lab.* { $D_2 \sigma_g$ } { $D_2 \sigma_g$ }	0.152	8.98	1.58
No. 2 Smoky River	Same lab.	0.038	4.75	0.27
	Diff. lab.* { $D_2 \sigma_g$ } { $D_2 \sigma_g$ }	0.148	10.16	0.41
No. 3 Black Water	Same lab.	0.025	5.56	1.62
	Diff. lab.* { $D_2 \sigma_g$ } { $D_2 \sigma_g$ }	0.097	16.14	3.55
No. 4 Ohyubari	Same lab.	0.028	4.64	5.35
	Diff. lab.* { $D_2 \sigma_g$ } { $D_2 \sigma_g$ }	0.096	9.58	8.06
No. 5 Liddell	Same lab.	0.031	5.08	1.57
	Diff. lab.* { $D_2 \sigma_g$ } { $D_2 \sigma_g$ }	0.072	11.57	4.93

* Tolerances of different lab.

$D_2 \sigma_g$Max. acceptable difference between different laboratories. $D_2(0.95)\sqrt{\sigma_g^2 + \sigma_b^2}$

$D_2 \sigma_b$Max. acceptable difference between two means (duplicate determination) obtained by different laboratories. $D_2(0.95)\sqrt{\sigma_g^2 + \sigma_b^2}$

係数 ($CV = \sigma_x / \bar{x} \times 100$) はほぼ満足すべき値であると
 考えられる。組織分析についてはピトリニットグルー
 プは良好であるが、エクジニット、イナナーチニットグ
 ループは変動係数からみると、精度が不足している。

この問題は本質的なものか測定上のものか判定しがた
 いが、我々が組織分析上で精度よく測定できるのは平
 均反射率 (\bar{R}_g) とピトリニット位であらう (Table
 11)。

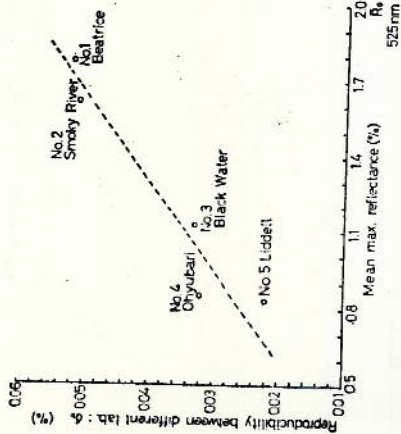


Fig. 6 Relation between reproducibilities and mean max. reflectances of five samples

Table 11 Coefficient of variation calculated from the results of interlaboratory experiment

$CV = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \times 100$
(Nos. of lab : 10, filter 525nm)

Samples	1	2	3	4	5
R_0	Beatrice	Smoky River	Black Water	Oyubari	Liddell
V_t -group	3.04	3.12	3.08	3.91	2.93
Ex -group	3.86	4.93	9.30	3.60	5.52
In -group	66.48	125.13	35.47	46.93	22.94
	6.55	13.47	16.30	64.10	18.71

4. 国際協同実験 (International Committee for Coal Petrology 主催)

4-1 実験の概要

ICCP の第 2 次実験は 38 分析所 (日本 : 11 を含む)

Table 12 Coefficient of variation calculated from the results of ICCP coexperiment

$CV = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \times 100$

Samples	A			B			C			M		
	Own Black	Supplied Black		O. B.	S. B.	O. B.	S. B.	O. B.	S. B.	O. B.	S. B.	
R_0 { 525nm	5.91	5.12	0.06	4.40	4.98	3.74	9.75	4.21				
546nm	3.46	3.46	2.36	3.41	3.15	1.88	3.34	3.70				
V_t -group	6.8	7.7	9.2	7.9	6.4	5.6	6.3	5.1				
Ex -group	27.5	28.8	35.9	40.7	74.0	68.9	35.2	34.8				
In -group	21.3	24.6	24.4	19.1	21.7	15.4	19.7	18.1				

Nos. of lab. { Maceral analysis n=38 lab.
525nm : 12 lab.
546nm : 8 lab.

が参加し、フランス炭 4 種類が送付された。

なお、後に Dr. M. Th. Mackowsky の成型プロックが追送されたのでこれについても実験を行った。

4-2 実験結果

4-2-1 平均反射率の測定 (フィルター 525nm と 546nm の比較)

日本の各分析所 (11カ所) は 525nm のフィルターを採用し、他の分析所は 546nm (欧州諸国 8カ所) と 588nm のいずれかを採用していた。フィルター (525nm と 546nm) の違いによる平均反射率を検討した結果、

- 1) 平均値は各試料とも 525nm のほうが有意に高い値を与える。差の平均値は 0.08 程度である。
- 2) 精度は概して 546nm のほうが所間精度がすぐれている。しかし 546nm を採用している分析所と 525nm の分析所は異なっているため、フィルターの効果が発現しているから、あまりはっきりしたことはいえない。協同実験結果から算出した許容差は次のとおりである。

	許容差 (95% 限界)	
	同一実験室内*	真実験室間**
525nm グループ	0.130	0.176
546nm グループ	0.056	0.094

* 任意の 1 実験室が同一調整試料 (-20mesh) から 2 個のプロックを成型し、それぞれ 1 回ずつ反射率を測定したときの最大許容差 (2.77σ)

** 任意の 2 実験室が同一調整試料 (-20mesh) からそれぞれ 1 個のプロックを成型し、それぞれ 1 回ずつ反射率を測定したときの最大許容差 (2.77√σ₁²+σ₂²)

4-2-2 組織分析

ピトリニット、エクジニット、イナーチニットにつ

$$n = \frac{\text{研磨面の面積} \times 0.5 \text{mm} \times 0.571}{\text{石炭の平均容積} / 1 \text{ 粒子}} \dots\dots\dots (1)$$

$$= \frac{14 \times 14 \times 3.14 \times 0.5 \times 0.571}{\left(\frac{0.5^3}{2}\right) \times 3.14 \times \frac{4}{3}} \approx 2700 \dots\dots\dots (2)$$

となり、1 個のプロックの表面にある粒子数はこの程度しかないことになる。

2) 活性質粒子の推定の精度
前に仮定したように、R 粒子と I 粒子が 2 項分布に従って存在するとすれば、この混合物からランダムに n 個の粒子を抜きとったときのサンプリング誤差は次式で与えられる。

$$1.96 \left(\frac{p(1-p)}{n} \right)^{1/2} \leq \beta = 1.96 \sigma_p \dots\dots\dots (3)$$

ここで β : 推定の精度
σ_p : サンプリング精度
p : R 粒子の存在比率 ここでは 0.80 とする。

(3) 式を変形すると (4) 式が得られる

$$n \geq \frac{0.80(1-0.80)}{\beta^2} \dots\dots\dots (4)$$

今かりにプロック研磨面の全粒子 (2700 個) について測定したとして、(4) 式に n=2700 を代入すれば、

$$\sigma_p = 0.00769 \approx 0.77\%$$

となるが、実際には 300 点程度しか測定しないから、

$$\sigma_p = 0.0231 \approx 2.31\%$$

となり、今かりに組織分析における判断のミスがないとしてわれわれの得た活性質粒子の測定値が、

$$\pm 1.96 \sigma_p = \pm 4.52\%$$

程度のパラツキを持つことは避けられないことになる。

ASTM : D2799-69T の規定のように 1000 点の測定を行なったとしても、σ_p=1.26 であるから推定の精度はあまり向上しない (±2.48%)。このことは組織分析の信頼性に対する重大な問題であるが、研磨面に一列にならんでいる粒子の重量が、

$$2700 \times \left(\frac{0.5}{2} \right) \times 3.14 \times \frac{4}{3} \times 1.35 \approx 238 \text{ mg}$$

にすぎず、300 個とするとすれば 26.5 mg であることを考えれば工業分析 (60 mesh, 1g 一約 140 万粒) に比較して精度が劣ることは止むを得ないかも知れない。

終りに、国内協同実験結果の発表を許可していただいた、ISO/TC 27 石炭・コークス日本委員会、試験分科会・WG II 主席木村博士ならびに協同実験に参

いて変動係数 (CV) はピトリニットの場合 10% 以下で、かなり良好といえるがエクジニット、イナーチニットとも 20% のオーダーでやや不良である。以上の結果を Table 12 に示す。

5. まとめ

5-1 平均反射率について
筆者らの実験と国内協同実験結果から、平均反射率について次のことがわかった。

- 1) フィルターが異なる測定値に差があり、525nm と 546nm では同一分析所では差の平均値で 0.05、異分析所間では 0.08 程度 525nm のほうが高くなる。
- 2) 倍率が 250 倍と 600 倍では平均して 0.04 程度 600 倍のほうが高くなる。この理由はいろいろ考えられるが倍率が高くなると測定面が小さくなるため、試料平面の平滑さがより良好になるためではないだろうか。

5-2 組織分析について

組織分析の測定精度はピトリニット以外ほとんど不良であるから、今後検討する必要がある。

(付) 組織分析におけるサンプリング誤差に関する考察

石炭の組織分析における問題点の 1 つは分析に用いられる試料の粒子数および測定点数である。この問題について考察してみよう。

最初に次のような仮定をおく。
仮定 1. 微粉砕石炭粒子は活性グループの粒子 (R 粒子) と不活性グループの粒子 (I 粒子) に分離して存在するものとする。この場合、R 粒子と I 粒子は 2 項分布に従って存在する。

- 仮定 2. R 粒子の存在比率 $P=0.80$
I 粒子の n $1-P=0.20$
石炭粒子の平均比重 $d=1.35$
石炭粒子の平均粒径 $D=0.5 \text{mm}$

1) 成型プロックの表面に 1 列に存在する粒子数の推定

一般に、試料 3g と樹脂 2g をまぜてプレスするが、その容積比は、
石炭 : 3g / 1.35 = 2.222 ml
樹脂 : 2g / 1.20 = 1.666 ml
故に石炭の占める容積比 = 2.222 / (2.222 + 1.666) = 0.571 となる。

したがって径 28mmφ のプロックの研磨面 (深さ 0.5mm まで) に含まれる石炭粒子数は、次式で与えられる。今、石炭の平均粒径を 0.5mm (20 mesh から 100 mesh) とすれば、

加された各社に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 吉津, 奥山他, 燃協誌, 49, 736 (1970)
- 2) T. Fujimori & K. Ishikawa, *Fuel*, 51, 247 (1972)

Studies on the Precision of the Petrographic Analysis of Coal

by Tatsuo Fukuyama, Takashi Miyazu
and Yukio Terada

(Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

SYNOPSIS:—The petrographic studies on coal are carried out by many Japanese steel mills for the following purposes:

- 1) Estimation of the coking property using a small amount of drilling core sample at coal.
- 2) Rapid checking of the quality of a shipment of coal.
- 3) Application as an auxiliary method in various studies.

It is of course desirable to use this technique for the routine operational control of coke plants, but the insufficiency of the reliability of it disturbs the actual application.

The authors, therefore, has studied on the following items to examine the repeatability within same laboratory and reproducibility between different laboratories.

- a) Effects of the wave length of the filter and that of magnification of lens combination.
- b) Statistical analyses for the results of the interlaboratory experiment held by the Japan National Committee for ISO/TC 27.
- c) Statistical analyses for the results of the interlaboratory experiment held by the International Committee for Coal Petrology.
- d) Theoretical considerations on the nos. of sample particle used for the petrographic analysis.

Informations obtained from the above studies are as follows:

- 1) Mean max. reflectance
 - i) The wave length of 525nm results significant higher value (0.05~0.08) than that of 546nm.
 - ii) The magnification of 600 x results higher value (about 0.04) than that of 250 x.
 - iii) Tolerances (Pr. 95%) calculated from the interlaboratory experiment are as follows:
 - Within same lab.0.03~0.04
 - Between diff. lab.0.07~0.15

2) Maceral analysis

- i) Precisions of maceral analysis are generally insufficient except Vt-group. The coefficients of variation ($\sigma/\bar{x} \times 100$) for Ex-group and In-group frequently reaches 20~100%.
- ii) One of the reason of these unpreciseness is considered as the less nos. of the sample particle tested.